



**João André Moreira      Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar**  
**Miranda Melo Tavares   ambiente de um túnel rodoviário**



**João André Moreira      Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar**  
**Miranda Melo Tavares   ambiente de um túnel rodoviário**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro, para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Dr. Mário Miguel Azevedo Cerqueira, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e co-orientação do Dr. César João dos Santos Oliveira, bolseiro de desenvolvimento de carreira científica no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

## **o júri**

presidente

### **Prof. Doutora Ana Isabel Couto Neto da Silva Miranda**

Professora Associada do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

### **Prof. Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre**

Professor Associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

### **Prof. Doutor Mário Miguel Azevedo Cerqueira**

Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

### **Doutor César João dos Santos Oliveira**

Bolseiro de desenvolvimento de carreira científica do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

## **agradecimentos**

Gostaria de agradecer, em primeiro lugar, aos meus orientadores, pelo suporte, sugestões e conselhos que me transmitiram, enriquecendo este trabalho.

À Dra. Natércia Martins, pelos ensinamentos, paciência e disponibilidade durante a execução da componente experimental.

Aos meus amigos, pelo companheirismo e inspiração nestes momentos.

Aos meus pais e irmão, aos quais devo tudo e que sempre me apoiaram.

Finalmente, à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, pelo financiamento do presente trabalho, através do projecto *Contaminação da atmosfera urbana de Lisboa por Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos* (referência: PTDC/AMB/65699/2006).

**resumo**

A presente dissertação, teve como objectivo principal, avaliar a composição em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), nas partículas do aerossol interior de um túnel rodoviário da cidade de Lisboa. Nesse sentido, realizou-se uma campanha de amostragens no túnel do Marquês, em Outubro de 2008, abrangendo dias da semana com diferenças nos fluxos de tráfego automóvel e perfazendo um total de seis dias de colheitas. As partículas foram recolhidas sobre filtros de fibra de quartzo, recorrendo a amostradores de caudal elevado equipados com um impactor em cascata, o qual permitiu a separação do aerossol colectado em quatro fracções de tamanhos:  $PM_{0.5}$ ;  $PM_{0.5-1}$ ;  $PM_{1-2.5}$  e  $PM_{2.5-10}$ . Foram instalados dois amostradores no meio do túnel, junto de vias em que a circulação automóvel se fazia em sentidos opostos, tendo sido operados durante duas horas por dia, nos períodos de maior intensidade de tráfego: 8h00 às 10h00 (sentido descendente) e 17h00 às 19h00 (sentido ascendente). Após a amostragem, a massa de partículas acumulada foi quantificada por gravimetria. Seguiu-se a extracção em Soxhlet da componente orgânica, o fraccionamento em diferentes classes de compostos, e a análise dos PAHs por cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS).

Os resultados mostraram que, em média, as partículas mais finas ( $PM_{0.5}$ ) contribuíram com 52% para a massa total do aerossol recolhido, enquanto as mais grosseiras ( $PM_{2.5-10}$ ) contribuíram com apenas 20%. As concentrações mássicas médias obtidas durante a semana foram superiores às do fim de semana e os níveis no sentido ascendente também se revelaram quase sempre superiores aos do sentido oposto, em linha, respectivamente, com a variação semanal da intensidade do tráfego automóvel e com o esforço exigido aos veículos quando circulam contra ou a favor da força da gravidade. As concentrações médias de partículas do tipo  $PM_{10}$  no interior do túnel mostraram ainda ser cerca de 16 vezes superiores às encontradas em períodos homólogos no exterior do túnel (estação de monitorização da qualidade do ar da Avenida da Liberdade).

Os PAHs apresentaram-se maioritariamente associados à fracção mais fina do aerossol (concentração total mínima de  $6 \text{ ng.m}^{-3}$  em  $PM_{2.5-10}$  e máxima de  $286 \text{ ng.m}^{-3}$  em  $PM_{0.5}$ ), tendo, por conseguinte, uma origem primária: as emissões frescas resultantes da queima de combustíveis fósseis pelos veículos automóveis. Os fenantrenos metil substituídos, apresentaram as concentrações mais elevadas, em qualquer das fracções do aerossol, enquanto os compostos mais voláteis, como o naftaleno, o acetileno e o acenafteno mostraram ser os menos abundantes.

As razões diagnóstico, utilizadas para identificar as fontes existentes no túnel, indicaram a presença de fontes derivadas de veículos automóveis e o predomínio das fontes diesel em relação às fontes a gasolina.

Foi calculado o índice equivalente de carcinogenicidade, o qual revelou que os utentes do túnel, podem estar expostos a um risco acrescido de cancro, pelo que é necessário que se tomem medidas para o controlo das concentrações da matéria particulada e dos PAHs ou para a minimização da exposição ao ar interior do túnel.

**abstract**

The main purpose of this dissertation, was to evaluate the aerosol composition in terms of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) inside a road tunnel of the city of Lisbon. In this way, a sampling campaign was performed in the Marquês de Pombal tunnel, in October of 2008, enclosing days of the week with differences in vehicular traffic flows and fulfilling a total of six days of sample collection. The particles were concentrated on quartz fibre filters, using high volume samplers equipped with a cascade impactor, which permitted the separation of aerosol particles in four size fractions:  $PM_{0.5}$ ;  $PM_{0.5-1}$ ;  $PM_{1-2.5}$  and  $PM_{2.5-10}$ . Two samplers were installed in the middle of the tunnel, in a place where the automobile circulation was done in opposite directions, having been operated during two hours per day, in the periods of bigger intensity of traffic: 8h00 to 10h00 (descending direction) and 17h00 to 19h00 (ascending direction). After sampling, the accumulated particle mass was quantified by gravimetry. This step was followed by Soxhlet extraction of the organic content, the separation in different types of compounds, and the analysis of PAHs by gaseous chromatography with mass spectrometry (GC-MS). The results revealed that, on average, fine particles ( $PM_{0.5}$ ) contributed with 52% for the total mass of sampled aerosol, while the coarse particles ( $PM_{2.5-10}$ ) gave a lower contribution (20%). The average mass concentrations obtained during the week were higher than those collected on the weekend, and the levels in the ascending direction were generally higher than those recorded in the opposite direction, in line with, respectively, the weekly variation of the traffic flow and with the effort required by vehicles when they circulate against or in favor of the force of gravity. The average concentrations of  $PM_{10}$  inside the tunnel were about 15 times higher than those found in homologous periods in the outside (monitoring station of air quality of the Avenue of Liberdade). The PAHs, were mostly associated with the fine aerosol fraction (total minimum concentration of  $6 \text{ ng.m}^{-3}$  in  $PM_{2.5-10}$  and maximum of  $286 \text{ ng.m}^{-3}$  in  $PM_{0.5}$ ), having, therefore, a primary origin: fresh emissions from fossil fuel burning by automobiles. The substituted methyl phenanthrenes showed the highest concentrations, in any of the aerosol fractions, while the most volatile compounds, such as naphthalene, acenaphthylene and acenaphthene showed to be less abundant. The diagnostic ratios, used to identify sources in the tunnel, indicated the presence of sources derived from automobile vehicles and the predominance of the diesel sources, instead of the gasoline sources. The equivalent carcinogenicity index was calculated and revealed that tunnel users suffer an increased cancer risk. Thus it is necessary to take measures for the control of particulate matter and PAHs concentrations or to minimize the exposure to tunnel indoor air.

## Índice

Índice.....	i
Índice de Figuras .....	iii
Índice de Tabelas.....	v
Lista de abreviaturas .....	vii
1. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos .....	1
1.1 Introdução .....	1
1.2 Características físico-químicas dos PAHs .....	1
1.3 Factores de emissão .....	3
1.4 Fontes de PAHs .....	4
1.4.1 Domésticas .....	4
1.4.2 Móveis .....	5
1.4.3 Industriais .....	7
1.4.4 Agrícolas .....	8
1.4.5 Naturais .....	8
1.5 Traçadores.....	9
1.5.1 Estudos de marcadores e biomarcadores .....	10
1.6 Processos de transformação de PAHs e remoção da atmosfera.....	11
1.7 PAHs e a saúde .....	12
1.7.1 PAHs prioritários.....	12
1.7.2 Contaminação, distribuição e remoção.....	13
1.7.3 Grupos de risco.....	14
1.7.4 Experiências e risco para a saúde .....	15
1.7.5 Risco em ambiente subterrâneo.....	16
1.8 Normas de qualidade do ar de PAHs .....	17
2 PAHs em Túneis rodoviários.....	19
2.1 A circulação rodoviária em túneis .....	19
2.2 A caracterização de emissões de veículos automóveis em túneis.....	19
2.3 Qualidade do ar em túneis .....	20
2.4 Estudos sobre a presença de PAHs em Túneis .....	21
3 Objectivos do trabalho.....	25
4 Procedimento Experimental .....	27
4.1 Local de amostragem.....	27
4.2 Amostragem.....	28

4.3	Extracção em Soxhlet .....	29
4.3.1	Procedimento utilizado .....	30
4.4	Cromatografia sólido – líquido (fraccionamento do extracto orgânico) .....	31
4.4.1	Procedimento utilizado .....	31
4.5	Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massa (GC-MS) .....	33
4.5.1	Procedimento utilizado .....	33
4.5.2	Calibração do cromatógrafo .....	34
4.5.3	Processos de cálculo das concentrações dos PAHs .....	35
5	Resultados e Discussão .....	37
5.1	Concentrações mássicas de partículas .....	37
5.1.1	Distribuição por tamanhos .....	37
5.1.2	Variação com o tempo e com o sentido da circulação .....	39
5.1.3	Comparação com as concentrações observadas no exterior do túnel .....	40
5.1.4	Comparação com estudos em túneis e em ambientes exteriores .....	42
5.2	Concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos .....	43
5.2.1	Concentração do PAH total para cada sentido de tráfego .....	47
5.2.2	Contributo de PAHs com diferentes anéis benzénicos para a concentração total de PAHs .....	48
5.2.3	Comparação das concentrações com as medidas noutros túneis .....	50
5.2.4	Comparação das concentrações dos PAHs com estudos em atmosfera aberta .....	52
5.3	Razões de diagnóstico .....	54
5.4	Índice equivalente de carcinogenicidade (BaPE) .....	58
5.4.1	BaPE nos dias amostrados .....	58
5.4.2	BaPE em função da gama de tamanhos .....	59
5.4.3	Comparação com BaPEs em ambientes exteriores .....	60
5.5	Concentração e abundância do benzo[a]pireno .....	61
5.5.1	Concentrações de BaP no aerossol e contributo para o PAH total .....	61
5.5.2	Predominância do benzo[a]pireno no índice equivalente de carcinogenicidade .....	62
5.6	PAHs carcinogénicos .....	63
5.6.1	Contribuição de PAHs carcinogénicos relativamente ao PAH total .....	63
5.6.2	Distribuição de PAHs carcinogénicos no total carcinogénico .....	64
6	Conclusões .....	67
	Referências Bibliográficas .....	69
	Anexos .....	83



## Índice de Figuras

Figura 4.1 - Túnel do Marquês de Pombal.....	27
Figura 4.2 - Montagem e circuito de extracção em Soxhlet.....	30
Figura 4.3 - Esquema experimental da cromatografia sólido-líquido em coluna.....	32
Figura 4.4 - Esquema experimental da análise em GC-MS .....	34
Figura 5.1 - Distribuição por tamanhos das concentrações médias da matéria particulada .....	38
Figura 5.2 – Distribuição por tamanhos das concentrações mássicas do aerossol no sentido descendente. ....	39
Figura 5.3 – Distribuição por tamanhos das concentrações mássicas do aerossol no sentido ascendente. ....	39
Figura 5.4 - Contribuição de cada fracção para o PM <sub>10</sub> total .....	45
Figura 5.6 – Concentrações de PAH total para cada fracção nos dois sentidos de tráfego .....	47
Figura 5.7 – Concentrações médias dos PAHs individuais nos dois sentidos de tráfego.....	48
Figura 5.8 - Contributo das classes de PAHs com diferentes anéis benzénicos para a concentração total de PAHs. ....	49
Figura 5.9 - Comparação das concentrações de PAHs medidas no túnel do Marquês de Pombal com as medidas noutros túneis.....	51
Figura 5.10 – Comparação das concentrações de PAHs obtidas no túnel do Marquês de Pombal com as encontradas noutros estudos realizados em atmosfera aberta .....	53
Figura 5.11 Valor do BaPE em cada dia amostrado e o valor alvo (VA) do BaP.....	59
Figura 5.12 - Concentrações médias de BaP em função do tamanho das partículas do aerossol.....	62
Figura 5.13 - Percentagem de carcinogénicos relativamente ao PAH total .....	64
Figura 5.14 - Percentagem de PAHs carcinogénicos relativamente ao total carcinogénico .....	65

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 Características físico-químicas de PAHs.....	2
Tabela 1.2 Factores de Emissão de fontes antropogénicas de PAHs .....	3
Tabela 1.3 Contribuição de categorias de emissão de PAHs na Europa .....	9
Tabela 1.4 PAHs considerados prioritários pela ATSDR e EPA .....	13
Tabela 1.5 - Estudos de PAHs em humanos .....	15
Tabela 1.6 - Estudos de PAHs em animais .....	15
Tabela 1.7 - Normas de qualidade do ar não obrigatórias para o BaP .....	18
Tabela 2.1 - Concentrações médias de BaP em túneis .....	23
Tabela 4.1 - Solventes e volumes utilizados para separar os grupos funcionais .....	32
Tabela 5.1 - Média das concentrações mássicas .....	37
Tabela 5.2 – Concentrações de $PM_{10}$ ( $\mu g.m^{-3}$ ) na Avenida da Liberdade e no túnel do Marquês de Pombal.....	40
Tabela 5.3 - Concentrações de $PM_{10}$ , $PM_{2.5}$ e percentagens de $PM_{2.5}$ na fracção total obtidas em cidades mundiais .....	42
Tabela 5.4 – Concentrações médias dos PAHs para as diferentes fracções do aerossol ( $ng.m^{-3}$ ) ....	44
Tabela 5.5- Distribuição dos PAHs pelo número de anéis total.....	49
Tabela 5.6 - Características dos túneis que serviram de comparação ao presente estudo .....	51
Tabela 5.7 - Razões de diagnóstico usadas como indicadores de fontes de emissão. ....	54
Tabela 5.8 - Razões de diagnóstico para cada fracção de tamanhos do aerossol. ....	55
Tabela 5.9 - Fontes identificadas no túnel do Marquês de acordo com a razão diagnóstico .....	57
Tabela 5.10 –BaPE obtido em cada fracção de tamanhos.....	60
Tabela 5.11 - Valores do BaPE no túnel do Marquês e em ambientes exteriores.....	60
Tabela 5.12 – Contribuição do BaP no índice equivalente de carcinogenicidade para cada gama de tamanhos .....	63

## Lista de abreviaturas

Ac	Acenafteno
Ace	Acenaftileno
AceF	Acefenantrileno
Ant	Antraceno
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i>
BaA	Benzo[a]antraceno
BaP	Benzo[a]pireno
BaPE	Índice equivalente de carcinogenicidade do benzo[a]pireno
BbF	Benzo[b]fluoranteno
BeP	Benzo[e]pireno
BF	Benzofluoranteno
BghiFlu;AcPir	Benzo(ghif)fluoranteno;Acepireno
BghiP	Benzo[ghi]perileno
BjF	Benzo[j]fluoranteno
BkF	Benzo[k]fluoranteno
CE	Comissão Europeia
Cor	Coroneno
Cri	Criseno
DahA	Dibenzo[a,h]antraceno
DimF	Dimetilfenantrenos
DimFluo	Dimetilfluorenos
DL	Decreto-Lei
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EUA	Estados Unidos da América
F	Fenantreno
Flu	Fluoranteno
Fluo	Fluoreno

GC-MS	Cromatografia gasosa com espectrometria de massa (do Inglês <i>gas chromatography – mass spectrometry</i> )
He	Hélio
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IndFlu	Indenol[1,2,3-cd]fluoranteno
IndP	Indeno[1,2,3-c,d]pireno
LTO	Landing-Take off
MST	Matéria suspensa total
MetF	Metilfenantrenos
MetPir	Metilpirenos
Na	Naftaleno
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
NO <sub>2</sub>	Dióxidos de azoto
NO <sub>3</sub>	Radical nitrato
OH	Radical hidróxido
OSHA	<i>Occupational Safety and Helth Adminstration</i>
PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>
Pir	Pireno
PM <sub>x</sub>	Matéria particulada com diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a x µm
PUF	Espumas de poliuretano (do Inglês <i>polyurethane foams</i> )
Ret	Reteno
TriF	Trimetilfenantrenos
UE	União Europeia
VA	Valor alvo
WHO	<i>World Health Organization</i>
<i>et al.</i>	e outros (do Latim <i>et alia</i> )

# **1. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS**

## **1.1 Introdução**

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, vulgarmente designados pela sua sigla anglófona PAHs, são uma classe de compostos químicos orgânicos de estrutura complexa, que incluem na sua composição hidrogénios, e carbonos ligados em forma de anel, contendo no mínimo dois anéis benzénicos.

Estes compostos apresentam um elevado carácter lipofílico e possuem baixa solubilidade em água, sendo esta propriedade inversamente relacionada com o peso molecular dos compostos (WHO, 2000).

Estão presentes na água, solos e no ambiente atmosférico, ocorrendo, neste último caso, quer na forma de partículas em suspensão (aerossóis) quer na fase gasosa. Estas substâncias, de entre as quais se identificaram os primeiros poluentes atmosféricos considerados carcinogénicos, encontram-se largamente difundidas na atmosfera, tendo já sido identificados no ar ambiente mais de 500 PAHs e seus derivados (WHO, 2000).

Os PAHs têm origem na combustão incompleta de material orgânico. Os processos de formação dos PAHs não são completamente conhecidos, sendo normalmente aceites dois mecanismos de formação: a pirossíntese e a pirólise. A pirossíntese ocorre através de reacções químicas a altas temperaturas envolvendo a fusão de hidrocarbonetos simples ( $C_2$  e  $C_4$ ) (Bjorseth *et al*, 1983), enquanto a pirólise, ou decomposição térmica, ocorre através de reacções a altas temperaturas na presença de baixos níveis de oxigénio (Howsam e Jones, 1998).




















## **1.2 Características físico-químicas dos PAHs**

As características físico-químicas dos compostos presentes na atmosfera condicionam o seu comportamento no meio ambiente. Na Tabela 1.1, estão apresentados alguns dos PAHs mais relevantes habitualmente presentes no ambiente atmosférico, juntamente com

algumas das suas características físico-químicas, como as fórmulas química e de estrutura, a fase de distribuição na atmosfera onde normalmente se encontram e ainda dados relativos às massas moleculares e pontos de ebulição. Da análise da tabela constata-se que o ponto de ebulição dos PAHs e a transição da fase de gás para a fase de partícula tem tendência a aumentar com o incremento do peso molecular dos PAHs.

**Tabela 1.1 Características físico-químicas de PAHs**

(ATSDR, 1995 e Alves, 2007)

PAH	Fórmula de estrutura	Fórmula química	Peso molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	Fase de distribuição	Ponto de ebulição (C°)
Naftaleno		C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	gás	218
Acenafteno		C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	gás	279
Acenaftileno		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	gás	265-275
Antraceno		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	gás - partícula	342
Fenantreno		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	gás - partícula	340
Pireno		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	gás- partícula	393
Benzo[a]antraceno		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	partícula	400
Criseno		C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	partícula	448
Benzo[b]fluoranteno		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	partícula	480
Benzo[j]fluoranteno		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	partícula	480
Benzo[k]fluoranteno		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	partícula	480
Benzo[a]pireno		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	partícula	495
Benzo[e]pireno		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	partícula	493
Fluoranteno		C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	gás - partícula	375
Fluoreno		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	gás	295
Dibenzo[a,h]antraceno		C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	partícula	524
Benzo[ghi]perileno		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	partícula	550
Indeno[1,2,3-c,d]pireno		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	partícula	530
Coroneno		C <sub>24</sub> H <sub>12</sub>	300	partícula	525

### 1.3 Factores de emissão

Os factores de emissão são úteis para estimar a quantidade de poluentes libertados no ar por qualquer tipo de fonte e também porque permitem estabelecer políticas nacionais e internacionais, visando estratégias de protecção e regulamentação. Estes factores devem ser utilizados com base nos dados mais recentes das diversas fontes e serem revistos após um determinado período de tempo, pois podem haver alterações nos processos de produção, nos aparelhos de controlo da poluição ou até nas políticas. A Tabela 1.2, indica factores de emissão de algumas fontes antropogénicas de PAHs.

**Tabela 1.2 Factores de Emissão de fontes antropogénicas de PAHs**

(Ravindra et al., 2008)

Fontes de PAH	Factores de emissão	Observações	Referências
<b>Gás Natural</b>	1-2000pg.kg <sup>-1</sup>	Pg/kg gás natural queimado	Rogge <i>et al.</i> (1993c)
<b>Pinheiro</b>	6.9 mg.kg <sup>-1</sup>	Combustão residencial da madeira	Rogge <i>et al.</i> (1998)
<b>Carvão</b>	0.95 mg.kg <sup>-1</sup>	Média de 4 espécies de carvão	Oros e Simoneit (2000)
<b>Lenha</b>	1.6-8.2 µg.kg <sup>-1</sup>	BaP	Kakareka <i>et al.</i> (2005)
<b>Motor a gasolina</b>	72.5 µg.kg <sup>-1</sup>	Veiculo ligeiro	Miguel <i>et al.</i> (1998)
<b>Motor a gasolina</b>	350 ou 26 µg.kg <sup>-1</sup>	Média de 7 veículos ligeiros com conversores catalíticos	Rogge <i>et al.</i> (1993)
<b>Motor a diesel</b>	14.3 µg.kg <sup>-1</sup>	Veiculo pesado	Miguel <i>et al.</i> (1998)
<b>Gasolina veículo ligeiro</b>	21 µg.kg <sup>-1</sup>	BghiP	Marr <i>et al.</i> (1999)
<b>Chaminé industrial</b>	2-16 µg.kg <sup>-1</sup>	BaP	Yang <i>et al.</i> (1998)
<b>Caldeira industrial</b>	13.3 µg.kg <sup>-1</sup>	PAHs de baixo peso molecular	Li <i>et al.</i> (1999)
<b>Crude</b>	2900 µg.kg <sup>-1</sup>		Li <i>et al.</i> (1999)
<b>Queima a céu aberto</b>	5-683 mg.kg <sup>-1</sup>	Simulação em túnel de vento da queima de biomassa	Jenkins <i>et al.</i> (1996)
<b>Queima a céu aberto</b>	240-571 mg. kg <sup>-1</sup>	Simulação com detritos agrícolas	Kakareka e Kukharchyk (2003)

## 1.4 Fontes de PAHs

As fontes emissoras de PAHs podem ser organizadas em cinco grandes classes: domésticas; móveis; industriais; agrícolas; e naturais.

### 1.4.1 Domésticas

As emissões domésticas, estão predominantemente associadas à queima de carvão, biomassa, petróleo, resíduos sólidos ou outras substâncias orgânicas (Smith, 1987). A queima doméstica de combustíveis sólidos, dá um contributo importante para as emissões totais de PAHs, pois os sistemas domésticos de combustão apresentam baixas eficiências caloríficas, potenciando emissões consideráveis de PAHs (Ravindra *et al.*, 2008).

Os factores de emissão e as concentrações no ambiente de PAHs parecem ser muito variáveis, conforme o demonstram diversos estudos sobre o assunto.

Num estudo realizado em Ahmedabad (Índia), os níveis de benzo(a)pireno (BaP) medidos durante a combustão de lenha e de excrementos de animais (usados como combustível na confecção de alimentos) variaram entre 1.3 e 9.3  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . (Aggarwal *et al.*, 1982).

Também na Índia, foram medidas as concentrações dos PAHs prioritários, considerados perigosos pela *Environmental Protection Agency* (EPA), (ver subcapítulo 1.7.1), no interior de cinco casas, durante um período de confecção de alimentos de 45 a 60 minutos e obtiveram-se valores de 2  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , usando lenha como combustível, 3.5  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , usando lenha e excrementos, e 3.6  $\mu\text{g.m}^{-3}$  usando apenas excrementos (Raiyani *et al.*, 1993a).

Foi observado também, num estudo realizado por Jenkins *et al.* (1996), que combustões de biomassa sem chama emitiam quatro a cinco vezes mais PAHs do que as combustões com chama.

Gupta *et al.* (1998), num estudo de bio-combustíveis para cozinha, em países em desenvolvimento, relataram factores de emissão do BaP em partículas inaláveis na gama de 5.3 a 13.2  $\text{mg.kg}^{-1}$ , para co-combustões de lenha e raízes.



Na Suécia, estimou-se que a queima de madeira era responsável pela emissão de 430 Kg de BaP, em 1994, enquanto que veículos a gasolina e *diesel* juntos não contribuiriam mais do que 320 kg de BaP, nesse mesmo ano (Bostrom *et al.*, 1999).

Oanh *et al.*, (2005), estimaram as emissões dos dezasseis prioritários, mais o benzo(e)pireno (BeP), a partir de doze fogões de cozinha a lenha, a casca de arroz e a carvão antracite. Os factores de emissão obtidos para os dezassete PAHs foram 24 - 114 e 140 mg.kg<sup>-1</sup> a partir da combustão de lenha e de casca de arroz, respectivamente. A maior parte dos PAHs no fumo da queima de biomassa, eram de baixo peso molecular e muitos deles voláteis, com mais de oitenta e seis por cento do total de PAHs a serem encontrados na fase de vapor. Relativamente à antracite, os PAHs foram detectados apenas na forma particulada e com uma emissão de 2mg.kg<sup>-1</sup>.

O grau de emissões da fonte doméstica é assim bastante influenciada pelo tipo de combustível utilizado e pelas condições de combustão, tais como: temperatura; humidade relativa; disponibilidade de oxigénio; e a eficiência de combustão.

#### 1.4.2 Móveis

As emissões móveis incluem: as emissões de veículos terrestres; aéreos; marítimos; e ferroviários. As emissões destas fontes dependem do tipo de motor, idade e carga, tipo e qualidade do combustível, tendência de acumulação de PAHs no óleo lubrificante e tipo de condução (Schuetzle *et al.*, 1986; Stenberg *et al.*, 1981; Pedersen *et al.*, 1980).

O PAH particulado vindo desta fonte está, por norma, associado a partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 2.5µm (Woodfield, 2001).

A maior parte dos estudos, demonstra que as emissões dos veículos a diesel ou a gasolina são as maiores contribuintes para o PAH total nas zonas urbanas (Rogge *et al.*, 1993a; Khalili *et al.*, 1995; Marchand *et al.*, 2004; Ravindra *et al.*, 2006a,b).

A introdução dos conversores catalíticos nos veículos automóveis tem contribuído para uma redução significativa das emissões de PAHs. No caso dos motores a gasolina, a redução do total de PAHs situa-se entre 80 e 90 %, enquanto para o BaP essa redução é da

ordem de 94%. Quanto aos veículos a *diesel*, os catalisadores também têm mostrado alguma eficácia na redução de emissões, mas de uma maneira não tão acentuada (CONCAWE 1998).

Paturel *et al.*, (1996), descobriu que as condições de arranque dos veículos, a quente ou a frio, têm pouca influência na repartição dos PAHs, quer na fase particulada quer na fase gasosa. Este estudo revela ainda que, com o motor a frio, as emissões de PAHs são muito elevadas, nomeadamente nos carros a gasolina a baixas velocidades. Devos *et al.* (2006) revelou que, no arranque, as emissões são dez vezes maiores para veículos a gasolina do que a *diesel*.

Nos automóveis a gasolina, a produção de PAHs depende da relação ar - combustível. Jones *et al.*, (2004), descobriram que, à medida que a relação ar/combustível aumenta, as emissões dos PAHs de maior peso molecular diminuem rapidamente.

Relativamente às fontes ferroviárias, o principal factor que contribui para as emissões de PAHs consiste na utilização de composições movidas a *diesel* ou *diesel*/electricidade. Nos países em desenvolvimento há ainda os comboios a carvão, mas não existem actualmente estudos sobre o impacto deste tipo de combustível. Kohler e Kunniger (2003) estimaram que anualmente são emitidas 139 toneladas de PAHs, correspondendo aos dezasseis prioritários, ao longo da rede ferroviária Suíça.

As emissões de PAHs provenientes dos aviões serão, concerteza, significativas, dado que, por ano, em todo o mundo, são gastos 227 biliões de litros de combustível. As emissões dos aviões estão dependentes da composição do combustível e do número de rotações do motor, tendendo a diminuir com o aumento do número de rotações. Os factores de emissão de um avião com motor de turbina a gás foram 1.24 mg/LTO (*Landing-Take Off Cycle*) para o BaP (Chen *et al.*, 2006).

Existem poucos estudos acerca das emissões marítimas de PAHs. Na Suécia foram estudados dois *ferryboats* que apresentaram baixas emissões relativamente aos hidrocarbonetos totais, concluindo-se ainda que a composição de PAHs é típica de veículos pesados a *diesel*, com as emissões dominadas pelo naftaleno e o fenantreno (Khalili *et al.*, 1995). O PAH total para um dos *ferryboats* foi de 360  $\mu\text{g}.\text{Nm}^{-3}$  e 73  $\mu\text{g}.\text{Nm}^{-3}$  para o outro.

### 1.4.3 Industriais

As fontes de PAHs mais importantes a nível industrial incluem as indústrias petroquímicas, a produção de alumínio, a preservação de madeira, incineração de resíduos e o fabrico de cimento.

Os PAHs particulados com origem neste tipo de fonte, estão normalmente associados a partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a  $2.5\mu\text{m}$  (Woodfield, 2001)

Em 1994, 459 toneladas de PAHs emitidas foram atribuídas à produção de alumínio usando o processo da electrólise. Essas emissões decresceram 85% entre 1972 e 1994, mesmo com o aumento de 156% da produção de alumínio durante o mesmo período (CE, 2001).

Estudos sobre emissões de incineradores, revelam que as emissões dependem do tipo de caldeira, das condições operatórias (temperatura; turbulência; e tempo de residência), dos modos de operação (arranque; funcionamento normal; e manutenção da câmara de combustão); e período de arrefecimento da caldeira. Yasuda e Takahashi (1998) e Colmsjo *et al.* (1986) concluíram que as emissões são maiores durante o arranque, devido à combustão incompleta a baixas temperaturas, sendo depois as emissões menores durante a queima, tendendo para uma combustão estável. Para condições normais de operação, correspondendo a emissões baixas, os incineradores não contribuem significativamente para as concentrações de PAHs.

Foram investigadas por Yang *et al.* (1998) as emissões de várias chaminés industriais (fornalha com injeção de ar, fornalha com injeção de ar manual, gás de carvão, fornalha de arco eléctrico, central a petróleo e fábrica de cimento) e ainda de um incinerador de resíduos industrial, um motor a *diesel* e outro a gasolina. Os valores dos factores de emissão para o total de PAHs das fontes estacionárias variaram entre 77 e  $3970\mu\text{g.Kg}^{-1}$  de alimentação, enquanto o factor de emissão do BaP variou entre 2 e  $16\mu\text{g.Kg}^{-1}$ . Destas fontes, a central a petróleo foi a que apresentou o maior factor de emissão do BaP e PAH total.

Li *et al.*, (1999) investigaram as emissões de vinte e cinco caldeiras industriais. Os factores de emissão reportados foram 13300, 2900, 2880 e  $208\mu\text{g.Kg}^{-1}$ , correspondendo a petróleo,

*diesel*, co-combustão de petróleo e gás natural e co-combustão de gás de coque e gás resultante da produção de aço, respectivamente. Os PAHs provenientes das chaminés eram predominantemente de baixo peso molecular.

Assim, pode-se afirmar que os factores de emissão dos PAHs originados por fontes industriais são afectados pelo combustível de entrada, pelo processo de fabrico e pelos aparelhos de controlo de poluição.

#### 1.4.4 Agrícolas

A queima de biomassa a céu aberto, é um método muito usado na preparação de terrenos para cultivo e na eliminação de resíduos. A queima de desperdícios agrícolas é, no entanto, uma fonte relevante de emissões de PAHs para a atmosfera. Esta actividade envolve a queima de materiais orgânicos em condições de combustão que estão longe de ser as ideais.

Jenkins *et al.* (1996) estudou os factores de emissão de dezanove espécies de PAHs simulando, num túnel de vento, a queima a céu aberto de biomassa agrícola e florestal. As emissões variaram de 5 a 683 mg.kg<sup>-1</sup>, dependendo das condições da queima e do tipo de combustível. As emissões mais altas foram encontradas com ventos mais elevados, com baixos níveis de *flaming*, (temperatura baixa e chama fraca) e combustões lentas.

Godoi *et al.* (2004) estudaram as emissões de PAHs particulados durante a queima de cana de açúcar e os níveis foram comparados a alguns centros urbanos. Já Fang *et al.*, (1999), na Indonésia obteve resultados similares e os níveis variaram de 7 a 46 ng.m<sup>-3</sup>.

#### 1.4.5 Naturais

As emissões naturais incluem incêndios florestais ou fenómenos da natureza, caso de descargas eléctricas atmosféricas e erupções vulcânicas. Wild e Jones (1995), estimaram que a contribuição destas emissões devia ser desprezável comparativamente às emissões totais.

A Tabela 1.3, sugere a contribuição aproximada de algumas fontes para a emissão total de PAHs na Europa, de acordo com Ravindra *et al.*, (2008).

**Tabela 1.3 Contribuição de categorias de emissão de PAHs na Europa**

(Ravindra et al., 2008)

<b>Categorias de emissão</b>	<b>Contribuição relativamente à emissão total %</b>
<b>Sector residencial</b>	30.8
<b>Uso de solventes e de outros produtos</b>	17.9
<b>Outros processos industriais</b>	12.3
<b>Produção de metal</b>	9.3
<b>Veículos de passageiros</b>	4.0
<b>Veículos pesados</b>	2.8
<b>Veículos ligeiros mercadorias</b>	1.7
<b>Metais não-ferrosos</b>	3.1
<b>Queima agrícola</b>	2.2
<b>Incineração de desperdícios</b>	1.9
<b>Outras fontes</b>	15
<b>Emissão total</b>	1.3 kton.ano <sup>-1</sup>

## 1.5 Traçadores

Os PAHs, devido às suas baixas emissões naturais, podem ser bons traçadores de emissões antropogénicas na atmosfera. Os marcadores, ou traçadores, são compostos indicadores de processos que libertam PAHs no ambiente, podendo ser denominados de biomarcadores, caso detectem eventos ao nível biológico e têm como utilidade a avaliação, identificação e quantificação da exposição a PAHs.

Os PAHs ao entrarem no corpo humano são transformados em produtos químicos que podem ligar-se a substâncias já presentes no organismo. Estas ligações podem ser analisadas nos tecidos humanos ou no sangue através do uso de biomarcadores de exposição e de efeito (ATSDR, 1995). Os biomarcadores de exposição baseiam-se no doseamento do composto tóxico ou dos seus metabolitos em amostras orgânicas (sangue, cabelo, urina), e traduzem a dose recebida por um indivíduo (Félix, 2009). Os biomarcadores de efeito definem-se como qualquer alteração bioquímica ou fisiológica mensurável no interior de um organismo, em que possa ser evidenciando dano ou potencial dano para a saúde (Félix, 2009). Uma vantagem dos biomarcadores é o seu potencial na

prevenção primária, agindo como sentinelas a exposições significativas e efeitos precoces, podendo também ser usados para guiar e monitorizar a eficácia da exposição (Talaska *et al.*, 1996).

### 1.5.1 Estudos de marcadores e biomarcadores

Com base em estudos efectuados por diversos investigadores, foi proposto que alguns PAHs fossem considerados indicadores de determinadas fontes. Assim, foi reportado que a combustão de petróleo, estaria associada às elevadas concentrações de PAHs voláteis, tais como floureno, fluoranteno e pireno (Harrison *et al.* 1996; Ravindra *et al.*, 2006). Já o criseno e o benzo[k]flouranteno foram sugeridos como originários da combustão do carvão (Khalili *et al.*, 1995; Smith and Harrison, 1998; Ravindra *et al.*, 2007, 2008). Os elevados níveis de benzo[ghi]perileno, coroneno e fenantreno, foram sugeridos como indicadores de emissões de veículos motorizados (Smith e Harrison, 1998; Ravindra *et al.*, 2006). Miguel *et al.* (1998), concluíram que os veículos pesados a *diesel* são a maior fonte de PAHs de menor peso molecular, enquanto os veículos ligeiros a gasolina são as fontes dominantes de PAHs de elevado peso molecular, tais como o BaP e o dibenz[a,h]antraceno.

O BaP é habitualmente considerado um indicador adequado do efeito carcinogénico em misturas de PAHs, devido à sua contribuição constante nas misturas, sendo por vezes utilizado como biomarcador. Como exemplo, foram reportados níveis elevados de BaP no sangue de indivíduos que viviam numa área industrial urbana relativamente a sujeitos de áreas suburbanas. O mesmo se observou em indivíduos fumadores relativamente a não fumadores (Larsen, 1995).

O pireno é encontrado de uma maneira consistente na mistura de PAHs presentes no ar e nos ambientes de trabalho (Scherer *et al.* 1992). O 1-hidroxipireno, principal metabolito do pireno, tem sido amplamente utilizado como indicador de exposição aos PAHs, quer no ar ambiente quer em ambientes ocupacionais, tendo também já sido utilizado em estudos em alimentos (Buckley e Lioy, 1992), fumo do tabaco (Scherer *et al.* 1992) e emissões de veículos (Kano *et al.*, 1993) devido à sua sensibilidade, simplicidade e rapidez da sua análise. Os níveis de 1-hidroxipireno presentes na urina reflectem a exposição global aos PAHs, considerando a sua exposição por via respiratória ou por via cutânea.

Em trabalhadores expostos a PAHs, e pacientes tratados dermatologicamente com alcatrão, o PAH metabolito 1-hidroxipireno, foi detectado na urina com concentrações de 0-40  $\mu\text{g.g}^{-1}$  creatinina e 290  $\text{ng.g}^{-1}$  creatinina, respectivamente (Jongeneelen *et al.*, 1985).

Foi também registada a presença do 1-hidroxipireno na urina, em trabalhadores expostos a PAHs em diferentes ambientes (central de impregnação de creosoto, trabalhadores que alcatroavam estradas e trabalhadores expostos a emissões a *diesel* (Jongeneelen *et al.*, 1988).

Em outro estudo, os níveis urinários de 1-hidroxipireno encontravam-se correlacionados com os níveis ambientais de pireno e BaP em centrais de produção de coque, centrais de produção de aço, e em cidades chinesas onde se procedia à queima de carvão (Zhao *et al.*, 1990).

Foram igualmente registados valores de concentração urinária média de 1-hidroxipireno, entre 0.10 e 0.50  $\mu\text{g.g}^{-1}$  creatinina para não fumadores, enquanto no grupo de fumadores as concentrações eram compreendidas entre 0.07 a 1.37  $\mu\text{g.g}^{-1}$  creatinina e correlacionado ao número de cigarros fumados, sugerindo a existência de uma relação dose-resposta entre este metabolito e o fumo (Jongeneelen *et al.*, 1990; Van Rooij *et al.*, 1994).

## **1.6 Processos de transformação de PAHs e remoção da atmosfera**

A transformação de PAHs na atmosfera tem sido objecto de grande discussão na comunidade científica. Vários investigadores têm demonstrado que os PAHs são provavelmente transformados a: cetonas, aldeídos e outros derivados, devido à acção de poluentes tais como o ozono, dióxidos de azoto e dióxidos de enxofre (Baek *et al.*, 1991; NRC 1983). Alguns PAHs detectados nas amostragens não têm sido detectados à saída de fontes de combustão, levando assim a pensar que se formaram através de reacções químicas na atmosfera, protagonizadas por parentes químicos dos compostos em questão. Um exemplo desta situação é o aparecimento do 2-nitropireno e o 2-nitrofluoranteno, que são formados na fase gasosa pela reacção dos PAHs precursores com  $\text{NO}_2$  e radicais OH e  $\text{NO}_3$ .

Os PAHs estão presentes na atmosfera na fase gasosa ou então adsorvidos a partículas. O transporte, deposição e transformações físicas e químicas destes compostos dependem da partição da fase gás-partícula (Harner e Bidleman, 1998). Por sua vez, esta depende do peso molecular dos compostos, da temperatura, humidade e precipitação (Subramanyam *et al.*, 1994; Van Jaarsveld, 1997; Lee e Jones, 1999). Baek *et al.* (1991) afirmaram que a concentração, a pressão de vapor dos PAHs e o tipo de partículas também podem influenciar a partição. Os PAHs de maior peso molecular, com mais de cinco anéis de benzeno, são caracterizados por uma elevada temperatura de condensação e são adsorvidos por partículas no ar, possuindo menor mobilidade e depositando-se perto das fontes, enquanto os compostos de menor peso molecular, com dois ou três anéis, são mais abundantes na fase gasosa e estão sujeitos à dispersão atmosférica global, acumulando-se preferencialmente em regiões polares (Wania e Mackay, 1996; Van Jaarsveld, 1997). As razões entre PAHs reactivos e as concentrações totais de PAH podem ser indicadores importantes do tempo de deslocação da massa de ar associada, entre a fonte e o local de amostragem (Masclét *et al.*, 1986).

As condições meteorológicas também podem contribuir para um aumento dos níveis atmosféricos de PAHs, devido a inversões de temperatura nocturnas, que retêm as emissões provenientes de fontes situadas abaixo da altura de inversão. Condições de insolação e de temperatura baixas, também retardam a volatilização dos compostos e a sua degradação fotoquímica, e aumentam o tempo de residência dos PAHs na atmosfera. Já a sedimentação da matéria particulada, a deposição húmida e a diluição do ar pelo vento, são factores físicos que diminuem a concentração atmosférica dos PAHs.

## **1.7 PAHs e a saúde**

### **1.7.1 PAHs prioritários**

Em 1995, a *Agency for Toxic Substances and Disease Registry* (ATSDR), considerou 17 PAHs prioritários com base no seu perfil toxicológico. Estes compostos foram escolhidos por haver mais informação acerca deles do que de outros, por se suspeitar que eram mais perigosos que outros e porque exibem efeitos representativos dos PAHs em geral. Também



a *Environmental Protection Agency* (EPA), dos EUA, com base em estudos próprios e nos PAHs seleccionados pela ATSDR considerou 16 PAHs como prioritários para efeitos de controlo das emissões destes poluentes. Estes compostos encontram-se na Tabela 1.4.

**Tabela 1.4 PAHs considerados prioritários pela ATSDR e EPA**

---

<b>Acenafteno</b>
<b>Acenaftileno</b>
<b>Antraceno</b>
<b>Fenantreno</b>
<b>Pireno</b>
<b>Benzo[a]antraceno</b>
<b>Criseno</b>
<b>Benzo[b]fluoranteno</b>
<b>Benzo[j]fluoranteno<sup>b</sup></b>
<b>Benzo[k]fluoranteno</b>
<b>Benzo[a]pireno</b>
<b>Benzo[e]pireno</b>
<b>Fluoranteno</b>
<b>Fluoreno</b>
<b>Dibenz[a,h]antraceno</b>
<b>Benzo[ghi]perileno</b>
<b>Indeno[1,2,3-c,d]pireno</b>

---

<sup>b</sup> não está incluído na lista da EPA

O PAH mais conhecido e o primeiro a ser considerado como carcinogénico foi o benzo[a]pireno (BaP), com cinco anéis. É emitido para a atmosfera e posteriormente depositado na água e nos solos, sendo também absorvido rapidamente por via respiratória, digestiva e dérmica (ATSDR, 1995). As concentrações médias anuais para o BaP no ar ambiente nas principais áreas urbanas europeias situam-se entre 1 e 10 ng.m<sup>-3</sup>, enquanto nas áreas rurais as concentrações são menores que 1 ng.m<sup>-3</sup> (WHO, 2000).

### 1.7.2 Contaminação, distribuição e remoção

Os PAHs podem entrar no organismo humano, através da inalação de ar, ingestão de água, consumo de alimentos ou contacto da pele com solo/água contaminada. Devido ao facto de serem muito solúveis em lípidos, podem penetrar em qualquer tecido do nosso corpo que contenha gordura, e tendem a ficar armazenados principalmente nos rins, fígado, intestinos e gorduras (ATSDR 1995). Nos EUA, o valor médio diário de consumo de PAH por pessoa é de 0.207 µg, proveniente do ar, 0.027 µg, da água, e 0.16-1.6 µg, da comida.

Estima-se que o potencial total de exposição a PAHs carcinogénicos para adultos do sexo masculino seja de 3 µg por dia (ATSDR 1995).

Pesquisas em animais (Sun *et al.*, 1982; Tornquist *et al.*, 1985; Bostrom., 1999) demonstraram que os PAHs, independentemente da via de administração, são largamente distribuídos no organismo e têm um tempo de residência não muito longo, podendo mesmo ser expulsos através da urina e das fezes em poucos dias. Foi descoberto que o padrão de distribuição do BaP é similar depois de administração cutânea, sanguínea e oral a ratos. Os níveis de BaP podem ser observados em vários órgãos de minutos a poucas horas após a administração (Foth *et al.*, 1988).

Relativamente a PAHs inaláveis que se encontram associados a matéria particulada, estes podem ser eliminadas do organismo, dado que depois de depositadas nas vias respiratórias, as partículas podem ser expulsas através de corrimento nasal. Os PAHs, podem também ser parcialmente removidos das partículas durante o transporte na mucosa ciliada e poderão penetrar nas células epiteliais bronquiais (WHO, 1987).

### 1.7.3 Grupos de risco

A população em geral está sujeita à inalação activa ou passiva do fumo do tabaco, à queima de biomassa, às emissões provenientes dos veículos motorizados, ingestão de compostos presentes na alimentação e contacto dérmico com água e solos contaminados. Embora os PAHs possam surgir de muitas maneiras e formas no ambiente, existem determinados grupos populacionais com maior risco de contrair doenças. Alguns destes grupos são os trabalhadores expostos a misturas industriais (processos de produção ou manuseio de coque e aço, refinamento de petróleo, gaseificação do carvão), os fumadores de tabaco, pessoas com problemas de pele, de fígado, grávidas, crianças e idosos (ATSDR, 1995).

### 1.7.4 Experiências e risco para a saúde

A Tabela 1.5 e a Tabela 1.6, referem-se a estudos que já foram realizados, sobre tipos de efeitos na saúde em humanos e em animais, de acordo com inalação, ingestão e contacto dérmico com PAHs.

**Tabela 1.5 - Estudos de PAHs em humanos**  
(ATSDR, 1995)

Vias de exposição	Morte	Agudo	Intermediário	Crónico	Imunológico	Neurológico	Reprodutivo	Desenvolvimento	Genotóxico	Cancro
Inalação									•	•
Oral				•						
Dérmica		•	•						•	•

**Tabela 1.6 - Estudos de PAHs em animais**  
(ATSDR, 1995)

Vias de exposição	Morte	Agudo	Intermediário	Crónico	Imunológico	Neurológico	Reprodutivo	Desenvolvimento	Genotóxico	Cancro
Inalação	•		•							•
Oral	•	•	•		•	•	•	•	•	•
Dérmica		•	•		•				•	•

Estudos em animais, têm indiciado que determinados PAHs, além de conduzirem a casos de cancro, e porventura à morte, podem também induzir a um variado número de efeitos, tais como imunológicos, genotóxicos, neurológicos, no crescimento e reprodutivos (Thyssen *et al.*, 1981; Boström *et al.*, 1999). Concluiu-se que vários PAHs, incluindo o BaP, ao serem administrados por via oral são capazes de produzir tumores no fígado, pulmões e glândulas mamárias dos roedores (IARC, 1983). Também segundo a EPA (2002), pesquisas em animais mostraram que PAHs metilados (ex.

dimetilbenzo[a]antraceno e 5-metilcriseno) são carcinogénicos mais potentes que os compostos que lhes deram origem.

Em experiências sobre os efeitos dos PAHs em humanos, (Mumford *et al.*, 1993; Gupta *et al.*, 1993; Szczeklik *et al.*, 1994), detectaram-se principalmente casos de duração crónica, seguida de situações de cancro nos pulmões e na pele e efeitos agudos na pele a exposições a misturas de PAHs, tais como emissões de queima de coque, alcatrão, xisto betuminoso, fuligem e fumo do tabaco. As principais rotas de exposição que conduziram a estes efeitos foram a inalação e o contacto dérmico.

### 1.7.5 Risco em ambiente subterrâneo

Centrando a ameaça à saúde num ambiente subterrâneo, concretamente um túnel rodoviário, existem dois tipos de populações que têm a sua saúde em risco, devido às emissões de poluentes em túneis: os utentes do túnel e os residentes locais. Relativamente aos primeiros, podem surgir problemas de saúde com o resultado de exposições curtas aos compostos em alturas de congestionamento de tráfego, casos de agravamento de asma (NHMRC, 2008). O uso periódico e repetido dos túneis, pode levar a um aumento do risco de cancro e potenciais aumentos de crises respiratórias (NHMRC, 2008). Já os moradores residenciais que vivem em redor dos túneis, vêem acrescido o risco de doenças cardio-pulmonares, visto que passam uma boa parte das suas vidas perto do túnel (NHMRC, 2008).

Embora já se tenham feito progressos importantes acerca da ameaça destes compostos à saúde, ainda existem limitações ao efeito directo de cada PAH à saúde. A falta de informação em relação à duração da exposição, e a possível presença de outras substâncias cancerígenas nas misturas de PAHs, tornam impossível a avaliação da contribuição de cada PAH presente, ou até mesmo se os PAHs serão a classe responsável pelos efeitos observados. Sendo assim, a investigação clínica dos PAHs ainda não é totalmente clara e os próximos anos poderão trazer mais respostas.

## 1.8 Normas de qualidade do ar de PAHs

A legislação sobre PAHs no ambiente atmosférico ainda está numa fase muito precoce. Actualmente estão apenas disponíveis classificações de instituições quanto aos efeitos dos PAHs na saúde, valores guia e recomendações de exposição.

A *International Agency for Research on Cancer* (IARC), considerou os PAHs como substâncias cancerígenas para o ser humano, classificando-as no Grupo 1, enquanto a directiva 67/548 CEE (EUD<sub>c</sub>) considerou estes compostos como cancerígenos e classificou-os na categoria 1 (R45).

Em 1994, a EPA classificou os PAHs através de uma espécie indicadora, o BaP, como um poluente B-2, significando que possui características carcinogénicas. Por isso foram incluídos na lista dos poluentes perigosos regulada pela *US Clean Air Act Amendment*, 1990.

A *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) estabeleceu um limite de 0.2 mg.m<sup>-3</sup> de PAHs, enquanto o *The National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) considerou um limite de 0.1 mg.m<sup>-3</sup>, durante um dia com 10 horas de trabalho e com uma semana de 40 horas. Estes limites são apenas recomendações de exposição abaixo dos quais não haverão efeitos na saúde humana.

A UE, através da directiva 2004/107/CE, propôs um valor alvo de 1 ng.m<sup>-3</sup> de BaP para o conteúdo na fracção PM<sub>10</sub>, para médias anuais (EUD, 2004), solicitando a cada estado membro que estimasse a contribuição do BaP no ar ambiente e monitorizasse PAHs como o indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)antraceno ou o benzo(b)fluoranteno, entre outros. Esta directiva, tem estado em observância até final de 2009, entrando em vigor, a partir de 2010.

Também a UE, estabeleceu um valor alvo de concentração para as partículas com diâmetro aerodinâmico equivalente inferior a 2.5 µm, através da Directiva 2008/50/CE de 21 de Maio de 2008 a entrar em vigor em 2010 (EUD<sub>b</sub>). Esta alteração vai contribuir indirectamente para regular os níveis de PAHs, dado que esta fracção de partículas está fortemente associada a estes compostos.

A Tabela 1.7, refere-se aos valores guia e aos valores limite propostos para o BaP por países que se mostraram interessados na monitorização e controlo dos PAHs.

**Tabela 1.7 - Normas de qualidade do ar não obrigatórias para o BaP**

(Ravindra et al, 2008)

<b>Países</b>	<b>Valor Limite <sup>a</sup> (ng.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Valor Guia (média anual) (ng.m<sup>-3</sup>)</b>
<b>Austrália</b>	-	1.0
<b>Bélgica</b>	1.0	0.5
<b>Croácia</b>	2.0	0.1
<b>Alemanha</b>	-	10
<b>Índia <sup>b</sup></b>	-	5.0
<b>Holanda</b>	1.0	0.5
<b>França</b>	0.7	0.1
<b>Itália</b>	1.0	-
<b>Suécia</b>	-	0.1
<b>RU</b>	-	0.25
<b>WHO</b>	-	1.0
<b>UE</b>	-	1.0 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> o valor limite não pode ser excedido e a excedência ao valor guia deve ser evitada

<sup>b</sup> reduzindo 1 ng.m<sup>-3</sup> todos os anos desde 2005 até 2010 para cumprir 1 ng.m<sup>-3</sup> em 2010

<sup>c</sup> valor alvo para o teor total na fracção PM<sub>10</sub>

## **2 PAHS EM TÚNEIS RODOVIÁRIOS**

### **2.1 A circulação rodoviária em túneis**

O crescimento demográfico da população, o aumento do nível de vida e a disponibilidade para adquirir transporte motorizado, levou a um aumento de pressão nos transportes e nas vias de transporte. Por outro lado, a restrita disponibilidade da superfície para a construção de estradas levou à exploração de novas vias, entre as quais a circulação rodoviária subterrânea por intermédio de túneis, que também foram construídos de modo a minimizar a poluição sonora e a poluição atmosférica nas populações em redor do túnel.

A construção de túneis tem vindo a ser cada vez mais uma opção. Em muitas cidades espalhadas pelo mundo a sua rede de estradas urbanas tem vindo a ser desenvolvida através deste tipo de via. Países como a China, o Japão ou a Austrália, têm se destacado nesta aposta, intensificando o desenvolvimento do transporte rodoviário no subsolo.

Num túnel circulam apenas veículos motorizados, tais como ligeiros de passageiros e comerciais, e pesados de mercadorias e de passageiros. É uma frota semelhante à que circula numa via rápida, só que neste caso deslocam-se num ambiente subterrâneo.

### **2.2 A caracterização de emissões de veículos automóveis em túneis**

Ao efectuarem-se amostragens em atmosfera aberta, em ambientes tipicamente urbanos sujeitos à influência directa das emissões dos veículos automóveis, existem também contribuições de outras fontes, mais ou menos intensas (fontes industriais, domésticas, aerossol marinho, etc.), que por isso podem mascarar as emissões automóveis e assim dificultar o seu estudo. Uma forma de “isolar” essas contribuições será a realização de amostragens em ambientes “fechados” (túneis), onde a influência destas e dos parâmetros meteorológicos é mais limitada, como é o caso da radiação solar, levando assim à diminuição de fenómenos fotoquímicos e por consequente não contribui para a degradação dos compostos emitidos pelos veículos motorizados; a ausência de precipitação, que mantém os aerossóis em suspensão no ar; e também a inexistência de perturbações

significativas do perfil de vento, havendo assim menores condições de dispersão dos poluentes. No interior destes ambientes também não se fazem sentir de uma maneira tão acentuada as variações de temperatura (Lashober *et al.*, 2004) e de humidade relativa (Mui and Shek, 2005).

Sendo assim, os túneis, principalmente aqueles que são fechados, apresentam condições de relativo isolamento que os tornam ideais para o estudo das emissões automóveis em circulação real, i.e., complementando os estudos realizados em laboratório em condições controladas.

### **2.3 Qualidade do ar em túneis**

A qualidade do ar em túneis tende a apresentar-se baixa face à que se regista em ambientes exteriores, o que se relaciona com as condições de relativo isolamento da atmosfera e a acumulação das emissões provenientes dos veículos automóveis.

Essas emissões dependem de diversos factores, tais como: a classe, a idade e velocidade dos veículos, a composição e a qualidade do combustível, a inclinação do túnel, entre outros. Estas emissões, embora variem ao longo do dia são muito semelhantes diariamente. As concentrações, por sua vez, dependem dos factores referidos anteriormente, e ainda do volume de tráfego, do sistema de ventilação, da velocidade do vento, do comprimento e largura do túnel (NHMRC, 2008).

As situações de congestionamento de veículos, são dos maiores motivos de preocupação na qualidade do ar em túneis, dado que fazem aumentar as concentrações no seu interior. O maior ou menor impacto desta situação na saúde dos utentes, depende dessas concentrações e do tempo de exposição a esses níveis de poluentes. Além disto, é desconfortável para os utilizadores, devido ao ruído, odores e sensação de estarem a inalar os gases provenientes da combustão.

Um dos factores que afecta a concentração dos poluentes em túneis é sem dúvida o sistema de ventilação como já foi referido anteriormente. Actualmente, em diversos túneis, o sistema de ventilação só é activado caso os níveis de CO detectados sejam superiores a um determinado valor.



Os poluentes mais frequentemente monitorizados no interior de túneis são a matéria particulada em suspensão e o monóxido de carbono. Os estudos já realizados mostram que as concentrações destes poluentes nos túneis podem ser 8 e 7 vezes superiores aos encontrados no exterior, para  $PM_{10}$  e CO, respectivamente (He *et al.*, 2006; Allen *et al.*, 2001).

## **2.4 Estudos sobre a presença de PAHs em Túneis**

A maioria dos estudos sobre PAHs no ar ambiente realizados até à actualidade incide sobre atmosferas abertas. No entanto, começam já a surgir alguns trabalhos conduzidos em ambientes subterrâneos. Estes trabalhos têm sido realizados com o intuito de se perceber o agravamento da qualidade do ar interior relativamente ao exterior ou de se quantificar factores de emissão associados à queima de combustíveis.

Num estudo decorrido entre 1998 e 1999, no túnel Soderleds, em Estocolmo, Kristensson *et al.* (2004), reportaram que os PAHs dominantes foram o fenantreno e o fluoreno, na fase gasosa; o pireno e fluoranteno, na fase mista (gasosa + particulada) e o ciclopenta(c,d)pireno, na fase particulada. Este estudo ainda mostrou, relativamente ao benzo[a]pireno, um factor de emissão quinze vezes maior do que os obtidos pelos testes com dinamómetros.

Wingfors *et al.* (2001), estudaram o comportamento dos PAHs no túnel Lundby, em Gotemburgo. Foram estabelecidos dois locais de amostragem, um à entrada e outro à saída do túnel, e detectaram-se maiores concentrações neste último local. Obteve-se um maior factor de emissão para o fenantreno, seguido do naftaleno. As concentrações de PAH total (gasosas + particuladas) variaram entre 440 e 2700  $ng.m^{-3}$ , sendo que os PAHs foram encontrados maioritariamente nas fracções mais finas do aerossol.

Num estudo de três dias, efectuado por Oda *et al.* (2001), no túnel Kojouike, no Japão, em cinco pontos de amostragem, foram encontrados 23 PAHs e registaram-se maiores concentrações para o pireno (43  $ng.m^{-3}$ ), seguido do fluoranteno (26  $ng.m^{-3}$ ). O ponto de amostragem no meio do túnel foi o que registou maiores concentrações de PAH total, sensivelmente o dobro do obtido nos pontos à entrada e à saída.

Num estudo realizado no túnel Américo Simas, em Salvador (Brasil), por Pereira *et al.* (2002), as concentrações mais elevadas foram registadas para o pireno ( $79,4 \text{ ng.m}^{-3}$ ), seguidas do fluoranteno ( $39 \text{ ng.m}^{-3}$ ) e do criseno ( $28 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Os perfis de concentração do túnel revelaram ser semelhantes aos reportados no túnel Kojouike, no Japão.

Em 2004, no túnel Caldecott, na Califórnia (EUA), verificou-se que os principais compostos emitidos pelos veículos ligeiros foram o benzo[g,h,i]perileno e o coroneno, ocorrendo essencialmente nos modos de acumulação e ultra-fino das partículas do aerossol, e o benzo[a]pireno, presente no modo ultra-fino. Para os veículos pesados, os principais compostos emitidos foram o fluoranteno, o pireno e os metil-PAHs, todos presentes nos modos de acumulação e ultra-fino (Phuleria *et al.* 2006). No túnel da Califórnia, verificou-se ainda que, para PAHs de elevado peso molecular, os factores de emissão dos veículos pesados eram dez a vinte vezes superiores aos dos veículos ligeiros, e para os PAHs de baixo peso molecular quarenta a oitenta vezes superiores.

Outro estudo, mas de longo prazo, em dois túneis em Hong Kong (HKPU, 2005), revelou que as emissões de PAHs gasosos eram onze vezes mais elevadas do que as dos PAHs particulados. Os PAHs gasosos com maiores factores de emissão, foram o acenafteno, o acenaftileno, o fenantreno e o fluoreno. Quanto aos PAHs na fase particulada, foram o pireno, o fluoranteno, o benzo[g,h,i]perileno e o criseno. O fenantreno, o fluoreno e o pireno, foram predominantemente observados nas emissões de veículos *diesel*, enquanto o benzo[g,h,i]perileno, foi o PAH particulado mais abundante nos veículos a gasolina. As concentrações obtidas para os PAHs gasosos foram 6 a 17 vezes maiores do que as relativas aos PAHs particulados. É interessante destacar o PAH total gasoso ( $3665 \text{ ng.m}^{-3}$ ) obtido no Verão numa madrugada de um dia de semana, tendo correspondido a uma circulação de 1821 veículos a *diesel*. Este facto veio confirmar outros estudos em que se concluiu que os PAHs voláteis são emitidos principalmente por veículos a *diesel* e os particulados pelos veículos a gasolina (Westerholm *et al.*, 1991; Norbeck *et al.*, 1998; Zielinska *et al.*, 2004).

Na tabela 2.1 apresentam-se as concentrações médias de BaP determinadas na atmosfera de diversos túneis e respectivos dados sobre o estudo.

**Tabela 2.1 - Concentrações médias de BaP em túneis**  
(NHMRC, 2008)

<b>Túnel</b>	<b>Data</b>	<b>Duração da amostragem</b>	<b>Comprimento (m)</b>	<b>Zona amostrada</b>	<b>BaP ng.m<sup>-3</sup></b>	<b>Autores</b>
<b>Caldecott Bore 1 (USA)</b>	Ago-Set 2004	24 horas	1100	Entrada e saída	2.95	Phuleria <i>et al.</i> (2006)
<b>Caldecott Bore 2b (USA)</b>	Ago-Set 2004	24 horas	1100	Entrada e saída	1.37	Phuleria <i>et al.</i> (2006)
<b>Shing Mun (Hong Kong)</b>	2003-04	8 meses	2600	Na segunda metade do túnel	2.66 (norte) 5.84 (sul)	HKPU (2005)
<b>Tseung Kwan O (Hong Kong)</b>	2003-04	8 meses	900	Na segunda metade do túnel	11.75	HKPU (2005)
<b>Domain (Austrália)</b>	Inverno 2001	7×1 hora 5 dias	1600	Saída	1 <sup>a</sup>	Environment Australia (2002)
<b>Lundby (Suécia)</b>	Abr 2000	<16 horas	1220	Entrada e saída	0.91	Wingfors <i>et al.</i> (2001)
<b>Craeybeckx (Bélgica)</b>	Mar-Abr 1991	11 dias	1600	<sup>c</sup>	9.6	De Fré <i>et al.</i> (1994)

<sup>a</sup> PAH total

<sup>b</sup> apenas veículos ligeiros

<sup>c</sup> informação não disponível

### 3 OBJECTIVOS DO TRABALHO

Em face do exposto anteriormente, esta dissertação teve como objectivos: caracterizar a distribuição por tamanhos das partículas do aerossol ( $PM_{0.5}$ ;  $PM_{0.5-1}$ ;  $PM_{1-2.5}$  e  $PM_{2.5-10}$ ) no interior de um túnel rodoviário; avaliar a correspondente composição das partículas em termos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; identificar o tipo de fontes emissoras destes compostos; e ainda quantificar o índice de carcinogenicidade associado à presença destes compostos no ar interior do túnel.

O túnel escolhido foi o túnel do Marquês de Pombal, em Lisboa, o qual apresenta um fluxo de tráfego suficientemente intenso para justificar um conhecimento sobre a qualidade do ar interior em termos de PAHs. No final deste trabalho espera-se vir a contribuir não só para uma maior informação acerca da composição do ar interior do túnel mas também para uma avaliação do risco para a saúde humana inerente à exposição a partículas com PAHs pelos seus utilizadores, fornecendo assim às autoridades locais apoio para a tomada de decisões relativamente à gestão deste túnel.

Ao contrário do sucedido noutros estudos realizados em túneis, não se procedeu neste caso ao cálculo dos factores de emissão, pois para tal seria necessário determinar o número de veículos em circulação no interior do túnel do Marquês de Pombal durante cada período de amostragem ou, em alternativa, dispor de medições simultâneas de monóxido de carbono, informação que não foi possível reunir para qualquer das metodologias aqui referidas.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para determinação da concentração mássica de partículas, procedeu-se à amostragem das partículas do aerossol por filtração e posteriormente quantificou-se por gravimetria, a matéria particulada depositada. Já na determinação das concentrações de PAHs, utilizou-se o mesmo processo de amostragem, e seguidamente as etapas seguintes: extracção da fracção orgânica através do método de Soxhlet; fraccionamento da componente orgânica em cinco grupos de compostos, entre os quais os PAHs; e análise por cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS) das amostras correspondentes ao grupo dos PAHs.

### 4.1 Local de amostragem

O local onde decorreram as amostragens situa-se em Lisboa, no Túnel do Marquês de Pombal. O túnel possui uma extensão de 1725 m, um perfil transversal de 2+2 vias, cada uma com 3.25 m de largura, passeios com 0.60 m do lado direito e 0.25 m do esquerdo, separadores centrais com 1.20 m e uma altura útil garantida, em qualquer secção, de 4.0 m e uma inclinação média de 9% (AECOPS). Este declive originou algumas restrições, tais como um limite de velocidade de 50 km.h<sup>-1</sup> e a proibição da circulação de veículos pesados ou que transportem bens perigosos. O túnel tem três entradas e seis saídas e faz a ligação entre o centro da cidade e a auto-estrada A5 (Lisboa-Cascais), tendo uma circulação estimada de 30 000 veículos por dia em cada sentido.

A Figura 4.1, relativa ao túnel do Marquês de Pombal, demonstra que esta é uma infraestrutura caracterizada por uma circulação automóvel intensa e, por esse facto, susceptível a situações de congestionamento.



**Figura 4.1 - Túnel do Marquês de Pombal**  
(LisboaSOS)

## 4.2 Amostragem

As amostragens tiveram lugar entre 9 e 21 de Outubro de 2008 durante 6 dias, tendo-se utilizado para esse efeito dois amostradores de elevado caudal instalados no meio da extensão do túnel, cada um deles junto à berma da estrada, um em cada direcção do tráfego. Cada amostrador operou a um caudal de  $1.13 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , estando equipado com uma cabeça de pré-separação de  $\text{PM}_{10}$  e um conjunto de 3 pratos de separação do tipo impactor em cascata, tudo da marca *Tisch Environmental, Inc.* Os diâmetros de corte produzidos pelo impactor em cascata foram os correspondentes aos três estágios de separação (0.49–0.95, 0.95–2.5, e 2.5–10  $\mu\text{m}$ ) e ao filtro final destinado a tamanhos inferiores a 0.49  $\mu\text{m}$ . Antes de amostrados, os filtros de fibra de quartzo (Whatman, QM-A) foram levados à mufla, durante 6 horas a  $500^\circ\text{C}$ , para eliminação de possíveis contaminantes orgânicos.

Devido às elevadas concentrações de partículas no interior do túnel, que poderiam sobrecarregar os filtros em caso de elevados períodos de amostragem, foram realizadas amostragens de apenas 2 horas, coincidindo com os períodos de tráfego mais intenso (um primeiro período entre as 8h00 e as 10h00, usando o amostrador colocado no sentido descendente do tráfego, e um segundo entre as 17h00 e as 19h00, correspondendo ao sentido ascendente). Diariamente, foram recolhidos no interior do túnel quatro pares de amostras de aerossóis com separação por tamanhos. É de salientar o facto, de no dia 21/10/2008, as amostragens efectuadas terem sido de apenas 30 minutos e não de 2 horas. Com esta particularidade pretendeu-se centrar a amostragem nos períodos de maior circulação de veículos, efectuando amostragens tão curtas quanto o possível, por forma a aproximar estes valores de medições instantâneas.

Após a amostragem, os filtros foram armazenados no congelador com o propósito de se minimizar a volatilização de compostos orgânicos, em particular os de menor peso molecular. Posteriormente, os filtros foram pré-condicionados numa caixa com humidade constante (50 %), por um período mínimo de 24 horas, antes de serem novamente pesados, de forma a assim se determinar a massa do aerossol depositada.

A cada filtro foi retirada uma porção, sobre a qual foram realizadas as operações subsequentes, nomeadamente a extracção em Soxhlet do material orgânico e o

fraccionamento deste em diferentes classes de compostos orgânicos, com análise posterior por GC-MS.

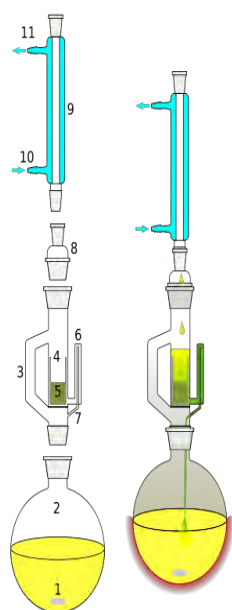
### **4.3 Extracção em Soxhlet**

A extracção em Soxhlet é um processo de extracção inventado por Franz von Soxhlet, tendo sido criado inicialmente para remoção de lípidos a partir de um material sólido. Numa extracção deste tipo é necessário que os compostos a extrair apresentem boas solubilidades no solvente em utilização, devendo as impurezas ser insolúveis neste. A eficiência deste método depende, entre outros, da natureza do material a ser extraído, da polaridade do solvente, da velocidade do refluxo (Harwood e Moody., 1989).

Este método apresenta vantagens relativamente às extracções simples sem refluxo, ou seja, eliminando o aparelho de Soxhlet e usando apenas o balão e o respectivo condensador, pois permite efectuar múltiplas extracções pelo facto do solvente que entra em contacto com a amostra ser sempre puro e da amostra não se encontrar em ebulição juntamente com o solvente, o que diminui a possibilidade de degradação dos compostos orgânicos pelo uso de temperaturas elevadas.

Relativamente a outros métodos, como a extracção em ultra-sons ou métodos de extracção acelerada, a extracção em Soxhlet apresenta algumas desvantagens pois requer grandes volumes de solvente com propriedades inflamáveis e perigosas para a saúde, produzindo também resíduos potencialmente tóxicos.

Na Figura 4.2, apresenta-se um esquema de montagem para extracção em Soxhlet, e a respectiva legenda.



- 1:** Solvente
- 2:** Balão de extração
- 3:** Percurso da destilação
- 4:** Tubo de Soxhlet
- 5:** Cartucho de extração contendo o filtro
- 6 e 7:** Sifão
- 8:** Adaptador de expansão
- 9:** Condensador
- 10:** Entrada do arrefecimento da água
- 11:** Saída do arrefecimento da água

**Figura 4.2 - Montagem e circuito de extração em Soxhlet**

(Wikipedia)

#### 4.3.1 Procedimento utilizado

A cada filtro amostrado retirou-se uma porção destinada ao processo de extração e fracionamento, correspondendo a cerca de 1/4 da área exposta dos filtros finais (fracção mais fina) e a cerca de 2/5 da área exposta dos restantes filtros. Cada porção foi seccionada com o auxílio de um bisturi em fragmentos de menor dimensão, de forma a serem facilmente introduzidos em cartuchos de extração previamente purificados.

À montagem experimental do tipo apresentado na figura anterior, juntou-se uma manta de aquecimento, procedendo-se à extração com diclorometano por períodos de cerca de 24 horas. Depois de terminado o período de extração, o extracto orgânico foi filtrado através de um filtro de fibra de quartzo (previamente tratado seguindo o mesmo procedimento dos filtros de quartzo usados na amostragem) de forma a retirar material inorgânico insolúvel no solvente utilizado.

O extracto orgânico filtrado foi concentrado com o auxílio do evaporador rotativo, de forma a se evaporar a maior parte do solvente orgânico (sem levar à secura), mantendo os



compostos orgânicos em estudo. O concentrado foi posteriormente transferido para um *vial*, onde foi seco em corrente leve de azoto, sendo depois conservado no congelador. Numa fase subsequente, este extracto orgânico total foi introduzido numa coluna de sílica-gel para se proceder ao seu fraccionamento ou divisão por grupos funcionais.

#### **4.4 Cromatografia sólido – líquido (fraccionamento do extracto orgânico)**

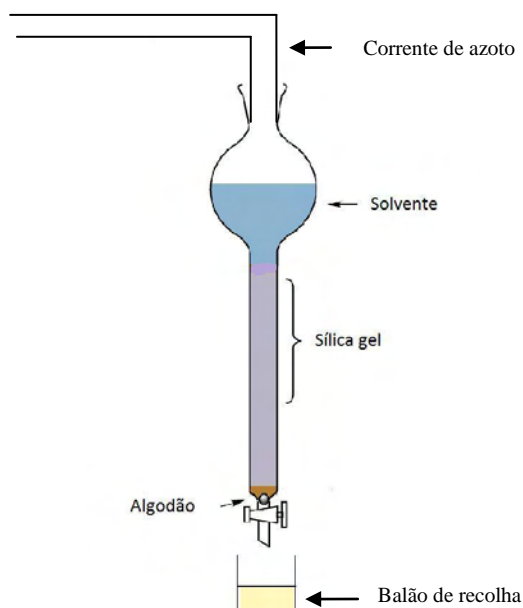
Nesta experiência foi utilizada a cromatografia sólido - líquido em coluna, sendo a fase móvel o solvente (ver Tabela 4.1) que percorre a coluna cromatográfica e a fase estacionária a sílica-gel (230-400 mesh, 60Å). Esta técnica aplica-se principalmente na separação de espécies não-iónicas, solúveis em solventes orgânicos, ocorrendo a sua separação de acordo com a sua polaridade e a posição dos seus grupos funcionais.

O processo cromatográfico consiste na partição dos constituintes de uma mistura entre as fases móvel e estacionária, sendo este fenómeno condicionado pela diferente velocidade de migração dos componentes através da coluna para um eluente específico, sendo a separação efectuada por grupos funcionais utilizando solventes de polaridade crescente. Os compostos polares apresentam interacções adsorptivas fortes e requerem solventes polares, enquanto os apolares apresentam interacções fracas na cromatografia de adsorção em sílica-gel, e requerem solventes apolares para serem separados.

##### **4.4.1 Procedimento utilizado**

O esquema experimental apresentado na Figura 4.3 é constituído por uma coluna de vidro contendo uma fase estacionária (sílica-gel) e uma fase móvel (solvente), um balão de recolha e um sistema de armazenamento e injeção de gás na coluna.

Para que o solvente percorra mais facilmente a coluna, esta é pressurizada com o auxílio de uma corrente de um gás inerte (azoto).



**Figura 4.3 - Esquema experimental da cromatografia sólido-líquido em coluna**

Nesta fase, partindo do *vial* contendo o extracto orgânico total, introduziram-se os compostos no topo da coluna, solubilizando-os com um solvente de baixa polaridade. De seguida, aplicaram-se sequencialmente outros solventes por ordem crescente de polaridade, de forma a dividir o extracto total em grupos de compostos. Devido à polaridade da sílica, os componentes mais polares tendem a ser retidos, só sendo eluídos por adição de solventes mais polares.

**Tabela 4.1 - Solventes e volumes utilizados para separar os grupos funcionais**

Solvente	Volume (ml)	Composto a separar
Hexano	15	Alifáticos
Hexano + Tolueno	9,6 + 5,4	Aromáticos
Hexano + Diclorometano	7,5 + 7,5	Aldeídos e cetonas
Hexano + Acetato de etilo	12 + 8	Álcoois e Ésteres
Ácido fórmico	30	Ácidos Gordos

Os extractos foram posteriormente concentrados num evaporador rotativo (sem levar à secura), transferidos para *vials* com o auxílio de pipetas de Pasteur e secos com um caudal reduzido de azoto. Posteriormente, os *vials* contendo os extractos orgânicos foram armazenados no congelador antes de se proceder à sua análise por GC-MS.

Neste trabalho, efectuou-se apenas o estudo da segunda fracção, por ser a que apresentava uma composição maioritária em compostos aromáticos policíclicos.

## **4.5 Cromatografia Gasosa – Espectrometria de Massa (GC-MS)**

A combinação da cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa é uma técnica normalmente usada no estudo da constituição química dos aerossóis atmosféricos, uma vez que a cromatografia gasosa permite efectuar a separação da mistura orgânica nos seus diversos constituintes e a detecção por massa a sua identificação (McMaster, 2008).

Os compostos são introduzidos no injector numa corrente de gás inerte (He), atravessando de seguida uma coluna cromatográfica contendo uma fase estacionária revestida de uma fase líquida. A diferente interacção dos compostos no interior da coluna com estas fases móvel e estacionária origina velocidades diferentes de eluição, levando à separação da mistura nos seus constituintes. À saída da coluna encontra-se um espectrómetro de massa, que pela análise dos padrões de fragmentação permite a identificação dos compostos eluídos (McMaster, 2008).

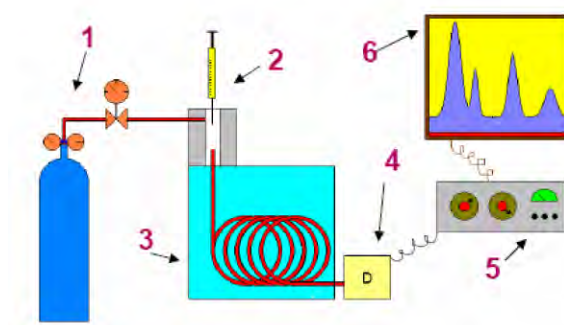
### **4.5.1 Procedimento utilizado**

O injector é o local onde ocorre a introdução das amostras no cromatógrafo de fase gasosa, tendo sido utilizado um injector automático, que é constituído por um braço robótico que puxa as amostras e uma agulha de injeção que penetra na amostra e a introduz no injector, onde se dá a vaporização da amostra com a posterior introdução na coluna cromatográfica. A coluna utilizada é capilar, do tipo DB-5ms com as seguintes características: 30m de comprimento, 0.25 mm de diâmetro e 0.25  $\mu$ m de espessura do filme.

A amostra injectada transportada pelo gás, interage com a fase estacionária e é estabelecido um equilíbrio entre a concentração de cada componente e as fases gasosa e sólida. A separação entre diferentes compostos aumenta à medida que estes atravessam a coluna, atingindo no final desta, a interface, que serve de linha de transferência, concentrando a amostra e eliminando o gás vindo do GC e transferindo os compostos eluídos para a fonte iónica. Nesta, estes são bombardeados por electrões, fragmentados e conduzidos ao

detector, sendo a identificação dos compostos efectuada pela análise das quantidades relativas de cada ião.

Na Figura 4.4 está demonstrado um esquema de funcionamento do GC-MS.



**Figura 4.4 - Esquema experimental da análise em GC-MS**

(Issufo *et al.*, 2008)

Legenda:

1. Reservatório do He e controlo de pressão e caudal
2. Injetor da amostra
3. Coluna cromatográfica e forno da coluna
4. Detector de massa
5. Amplificador de sinal
6. Cromatograma

#### 4.5.2 Calibração do cromatógrafo

O equipamento foi previamente calibrado, injectando compostos aromáticos policíclicos de concentração conhecida (Supelco), sendo a resposta do equipamento estudada relativamente a um padrão interno de fenantreno deuterado.

Utilizaram-se padrões de diferentes níveis de concentração, tendo-se calculado factores de resposta relativamente a este padrão interno, segundo a fórmula abaixo apresentada

$$F_r = \frac{A_x \times m_{pi}}{m_x \times A_{pi}} \quad (\text{Eq. 1})$$

$F_r$  – factor de resposta

$A_x$  – área do composto x

$A_{pi}$  – área do padrão interno

$m_x$  – massa do composto x

$m_{pi}$  – massa do produto interno

O factor de resposta representa uma comparação entre a resposta do detector relativamente à massa do composto em estudo, e a resposta provocada por um padrão de referência (padrão interno de injeção, neste caso o fenantreno deuterado).

#### 4.5.3 Processos de cálculo das concentrações dos PAHs

A análise por GC-MS permitiu identificar e quantificar cerca de 28 PAHs diferentes e obter cromatogramas que indicavam tempos de retenção e áreas para cada pico de PAH. Estas variáveis viriam a ser importantes para o cálculo da massa do extracto (Eq. 2).

$$massa_{extracto} = (A_{PAH} \times Fenant_{D10} \times Vi) \div (fr_{D10} \times A_{D10}) \times (V_{vial} \div Vi) \quad (Eq. 2)$$

Massa de x no extracto (ng)

$A_{PAH}$  – área dos PAHs

$Fenant_{D10}$  – concentração do fenantreno deuterado (ng.mL<sup>-1</sup>)

$Vi$  – Volume de injeção (μL)

$fr_{D10}$  – Factor de resposta do fenantreno deuterado

$A_{D10}$  – Área do fenantreno deuterado

$V_{vial}$  – Volume do *vial* (μL)

Calculou-se o volume amostrado de cada composto (Eq. 3), e com os valores obtidos da massa do extracto (Eq. 2) para cada PAH, as respectivas concentrações (Eq.4).

$$V_{amostrado} = Q \times 60 \times t \quad (Eq. 3)$$

$V_{amostrado}$  - volume amostrado (m<sup>3</sup>)

$Q$  - Caudal (m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>) – 1.13

$t$  - tempo (horas)

$$C_{PAH} = (massa_{extracto} - massa_{branco}) \div V_{amostrado} \quad (Eq. 4)$$

Nalguns grupos de compostos, particularmente aqueles que exibem grupos alquilo, a sua concentração foi determinada como a soma das contribuições de cada composto individual, sendo o resultado apresentado na forma de somatório.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo, apresentam-se os resultados obtidos, bem como as várias abordagens feitas, de forma a melhor entender o comportamento da matéria particulada e dos compostos que foram objecto de análise neste estudo.

### 5.1 Concentrações mássicas de partículas

#### 5.1.1 Distribuição por tamanhos

Na Tabela 5.1, estão indicados os valores médios das concentrações mássicas para as diferentes classes de tamanhos do aerossol e os correspondentes contributos relativos para a concentração média de partículas  $PM_{10}$ .

**Tabela 5.1 - Média das concentrações mássicas**

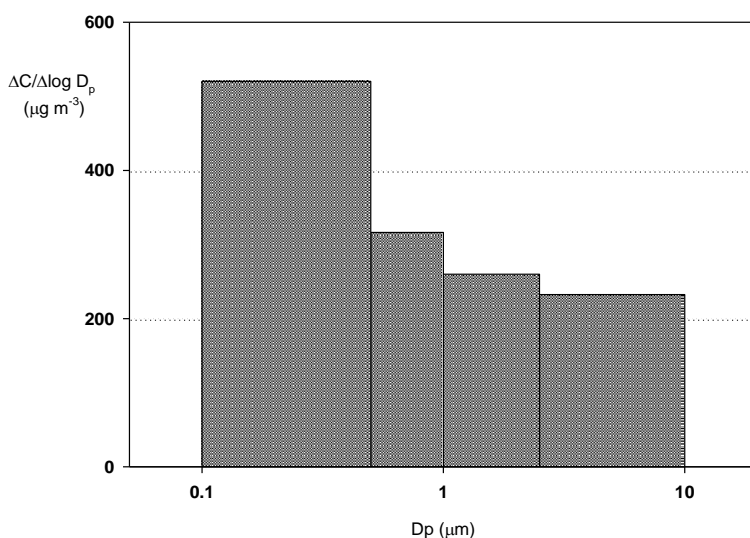
<b>Tamanho das partículas (<math>\mu m</math>)</b>	<b>Concentração de <math>PM_x</math> (<math>\mu g \cdot m^{-3}</math>)<sup>a</sup></b>	<b>Percentagem de <math>PM_x</math> no <math>PM_{10}</math> %</b>
<b>2.5-10.0</b>	140.0 $\pm$ 62.7	19.9
<b>1-2.5</b>	103.4 $\pm$ 54.5	14.7
<b>0.5-1</b>	95.2 $\pm$ 78.0	13.6
<b>&lt;0.5</b>	363.6 $\pm$ 137.8	51.8
<b>10</b>	702.2 $\pm$ 310.1	100

<sup>a</sup> – média  $\pm$  desvio padrão

Os resultados mostram que as partículas mais finas ( $PM_{0.5}$ ) contribuíram com cerca de 52% para a massa total, enquanto as grosseiras contribuíram com apenas 20%. É de realçar que o aerossol do tipo  $PM_{2.5}$ , a chamada fracção respirável, onde se incluem as partículas com capacidade de penetração até aos alvéolos pulmonares, representa 80% do total de massa, evidenciando o risco para a saúde dos utentes quando expostos ao ar interior do túnel.

Os níveis da matéria particulada  $PM_{10}$  foram muito elevados durante os dias de semana, com uma concentração mássica média de  $780 \mu\text{g.m}^{-3}$ , contrastando com o fim de semana, que apresentou um valor de  $313 \mu\text{g.m}^{-3}$ .

Na Figura 5.1, estão representadas as concentrações médias de partículas em função do seu diâmetro.



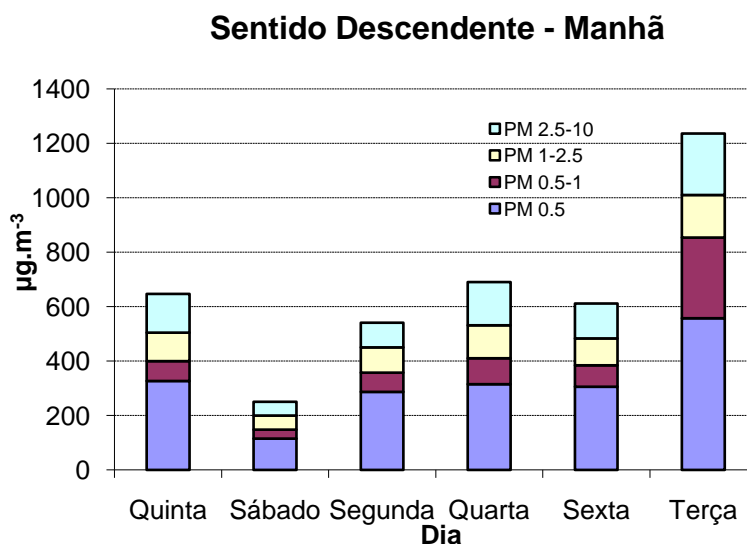
**Figura 5.1 - Distribuição por tamanhos das concentrações médias da matéria particulada**

Da análise deste gráfico, mais concretamente das áreas correspondentes a cada tamanho, verifica-se que o aerossol parece apresentar uma distribuição unimodal, com um pico no modo ultra-fino ( $PM_{0.5}$ ). Uma distribuição bimodal da concentração mássica do aerossol tem sido detectada noutros estudos realizados em atmosfera urbana. Todavia, nesses estudos, a separação por tamanhos processou-se em cinco classes, o que facilitou a detecção de um modo grosseiro (Yamaguchi *et al.*, 2004, e Samara *et al.*, 2005). Assim, a distribuição encontrada neste estudo não é necessariamente diferente da reportada por aqueles autores, podendo sim reflectir o menor número de estágios de separação do aerossol e a consequente dificuldade de detecção do modo grosseiro, mascarado numa classe que cobre um intervalo de diâmetros de 0.95 a 10  $\mu\text{m}$ . A elevada acumulação da massa de partículas no modo ultra-fino terá origem provável nas emissões directas dos veículos automóveis. Já o segundo modo, a existir numa gama de diâmetros superior a 1  $\mu\text{m}$  será resultante da emissão e ressuspensão de partículas provenientes do piso, pneus, travões ou embraiagem dos veículos.

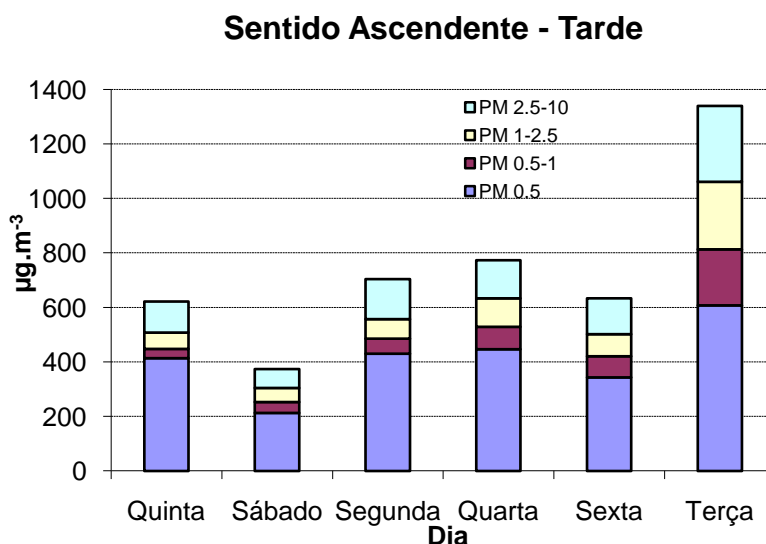


### 5.1.2 Variação com o tempo e com o sentido da circulação

Na Figura 5.2 e Figura 5.3 estão representadas, para os dias estudados, as concentrações mássicas para cada fracção, assim como a soma das quatro fracções, ou seja, o correspondente à concentração mássica das partículas do tipo  $PM_{10}$ .



**Figura 5.2 – Distribuição por tamanhos das concentrações mássicas do aerossol no sentido descendente.**



**Figura 5.3 – Distribuição por tamanhos das concentrações mássicas do aerossol no sentido ascendente.**

Os resultados revelaram que as amostras recolhidas em ambos os sentidos de tráfego apresentaram concentrações mássicas mais elevadas na fracção fina, com uma contribuição aproximadamente semelhante de cada gama de tamanhos para a fracção total. A concentração de  $PM_{10}$  foi mais elevada no dia 21 (terça-feira), contrastando com o dia 11 (sábado) onde foi menor. Como já foi referido anteriormente, as amostragens do dia 21 de Outubro decorreram durante 30 minutos. E talvez tenha sido devido a esta situação que as concentrações neste dia resultaram em valores tão elevados.

Comparando os valores obtidos nos dois sentidos, verificou-se que as concentrações para o sentido ascendente são sempre superiores às relativas ao sentido oposto, com excepção de quinta-feira. Como até ao momento não se dispõe de contagens de tráfego que possam justificar esta diferença com base no número de veículos que atravessaram o túnel, poder-se-á supor que os valores superiores detectados no sentido ascendente se deverão a um maior esforço dos veículos, cujos motores funcionarão em regime mais elevado, provocando maiores emissões de partículas.

### 5.1.3 Comparação com as concentrações observadas no exterior do túnel

Nas imediações do túnel do Marquês de Pombal, a menos de 1 km para sudeste, existe uma estação de monitorização da qualidade do ar (Avenida da Liberdade). Torna-se pois interessante comparar os resultados das medições realizadas no túnel com os fornecidos por esta estação nos mesmos períodos em que decorreram as amostragens, a fim de se avaliarem as diferenças de concentração entre os dois ambientes. Os resultados são apresentados na tabela 5.2.

**Tabela 5.2 – Concentrações de PM<sub>10</sub> (µg.m<sup>-3</sup>) na Avenida da Liberdade e no túnel do Marquês de Pombal**

<b>Data da amostragem</b>	<b>Concentrações na estação de monitorização</b>	<b>Concentrações no Túnel do Marquês</b>	<b>Factor de concentração<sup>a</sup></b>	<b>Sentido de tráfego</b>
<b>9-10-2008</b>	43.5	646.8	15	<b>Descendente</b>
<b>11-10-2008</b>	53.8	251.0	5	
<b>13-10-2008</b>	40.1	541.3	13	
<b>15-10-2008</b>	84.7	691.1	8	
<b>17-10-2008</b>	24.6	611.6	25	
<b>21-10-2008</b>	64.9	1237.1	19	
<b>9-10-2008</b>	33.5	621.7	19	<b>Ascendente</b>
<b>11-10-2008</b>	59.5	374.4	6	
<b>13-10-2008</b>	52.8	704.1	13	
<b>15-10-2008</b>	92.0	773.1	8	
<b>17-10-2008</b>	38.3	634.1	17	
<b>21-10-2008</b>	35.4	1340.2	38	
<b>Valor médio</b>	51.9	702.2	16	

<sup>a</sup> Razão entre as concentrações no túnel e na estação

As concentrações das partículas no túnel são bastante superiores às registadas na Avenida da Liberdade (APA), e isto acontece em qualquer dos dias, sendo que a média das concentrações no interior do túnel foi aproximadamente 16 vezes superior à registada no mesmo período na estação de monitorização. Assim, pode afirmar-se que um minuto despendido no túnel do Marquês equivale a dezasseis de circulação na Avenida da Liberdade. Este risco é mais efectivo em veículos abertos ou motociclos, onde os utentes estão mais expostos.

Como o valor limite aplicado às PM<sub>10</sub> (50 µg.m<sup>-3</sup>), de acordo com o DL 111/2002 (IAPMEI), se refere a médias diárias, não se poderá comparar com o obtido no túnel, embora tudo indique que ultrapasse esse limite.

Se não se considerar o dia 21 de Outubro, constata-se que em qualquer dos sentidos, o dia que corresponde a uma maior concentração no interior do túnel é o mesmo do dia onde a concentração de PM<sub>10</sub> no ar ambiente da Avenida da Liberdade é a mais elevada (15 de Outubro).

Esta razão é mais elevada do que as observadas em outras situações semelhantes. Chiang e Huang (2009), encontraram concentrações de PM<sub>10</sub> cerca de duas vezes mais elevadas no

interior de um túnel de auto-estrada do que no exterior (túnel Chung-Liao, Taiwan), também Handler *et al.* (2008) obtiveram uma razão semelhante, cerca de três vezes mais elevada no interior do túnel Kaisermühlen (Viena, Áustria). Já He *et al.* (2006) determinaram um rácio mais elevado (oito vezes) no túnel Wutong (China).

Num estudo efectuado por Almeida *et al.* (2009), na atmosfera urbana de fundo de Lisboa, obtiveram-se concentrações de  $PM_{2.5}$ , 30 vezes inferiores às registadas no túnel do Marquês de Pombal durante este estudo, significando que os viajantes no túnel, parecem estar expostos a concentrações superiores a uma ordem de grandeza, relativamente àquelas a que estão sujeitos os indivíduos que circulem em zonas de fundo da cidade.

#### 5.1.4 Comparação com estudos em túneis e em ambientes exteriores

Na tabela seguinte são apresentados os valores obtidos para as fracções  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$ , a contribuição da fracção fina para a fracção total obtidas neste estudo e também para várias cidades.

**Tabela 5.3 - Concentrações de  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  e percentagens de  $PM_{2.5}$  na fracção total obtidas em cidades mundiais**

(Baldasano *et al.*, 2003; Pennanen *et al.*, 2007; e Rocha *et al.*, 2009)

Local/ cidade	$PM_{2.5}$ ( $\mu g \cdot m^{-3}$ )	$PM_{10}$ ( $\mu g \cdot m^{-3}$ )	$PM_{2.5}/PM_{10}$ (%)
<b>Túnel do Marquês (Por)</b>	562	702	80
<b>Coimbra (Por)</b>	19	27	71
<b>Porto (Por)</b>	30	45	67
<b>Tegucipalpa (Hon)</b>	n.d	157	-
<b>Santiago do Chile (Chi)</b>	n.d	77	-
<b>Praga (Che)</b>	30	36	83
<b>Atenas (Gre)</b>	26	55	47
<b>Amsterdam (Hol)</b>	27	36	75
<b>Duisburgo (Ale)</b>	19	26	73

n.d – não determinado

As concentrações obtidas no Túnel do Marquês foram muito superiores às das restantes cidades acima descritas. É uma situação que já se antevia, dado que um túnel, pelas suas características físicas, retém no espaço em que se insere as emissões provenientes das fontes, tornando o local mais concentrado de poluentes do que ambientes em atmosfera

aberta, que por sua vez sofrem efeitos meteorológicos de uma maneira mais intensa (dispersão, diluição, deposição húmida, etc.).

De entre as cidades acima apresentadas, Tegucigalpa, nas Honduras ( $157 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) e Santiago do Chile, no Chile ( $77 \mu\text{g.m}^{-3}$ ), revelaram os piores níveis de  $\text{PM}_{10}$ . Por detrás desta situação, podem estar misturas de emissões não controladas de fontes industriais com fontes móveis, aliado ao facto de o parque automóvel nessas cidades poder ser mais antigo, com sistemas de combustão pouco eficientes, potenciando maiores emissões de matéria particulada.

Relativamente à contribuição da fracção fina para a fracção total, o túnel do Marquês de Pombal e Praga obtiveram percentagens muito próximas, 80% e 83% respectivamente, enquanto as restantes cidades (com excepção de Atenas) tiveram contribuições bastante semelhantes entre si. Estas percentagens elevadas, indiciam um forte contributo de fontes móveis, e no caso de Praga provavelmente também industriais, pois estas fontes encontram-se associadas a tamanhos de partículas mais reduzidos (Yamaguchi et al., 2004).

Comparando entre túneis, as concentrações de  $\text{PM}_{10}$  obtidas neste estudo também foram muito mais elevadas às reportadas em estudos análogos. Recentemente, Chiang e Huang, (2009) detectaram valores de  $\text{PM}_{10}$  de  $74 \mu\text{g.m}^{-3}$  num túnel de auto-estrada no sul de Taiwan e Fabretti *et al.* (2009) obtiveram valores de  $\text{PM}_{2.5}$  de  $53 \mu\text{g.m}^{-3}$  no interior de um túnel urbano em Nice. Em contraste com estes valores, Sternbeck *et al.* (2002) reportaram valores médios de  $\text{PM}_{10}$  de cerca de  $394 \mu\text{g.m}^{-3}$  no túnel Lundby em Gotemburgo.

## **5.2 Concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos**

Na Tabela 5.4, estão indicados os PAHs identificados nas diferentes fracções do aerossol e as respectivas concentrações. Os valores relativos às partículas  $\text{PM}_{10}$  referem-se ao somatório das concentrações nas quatro fracções analisadas. Os valores tabelados são a média das concentrações de cada poluente para os dias amostrados (sentido ascendente e sentido descendente).

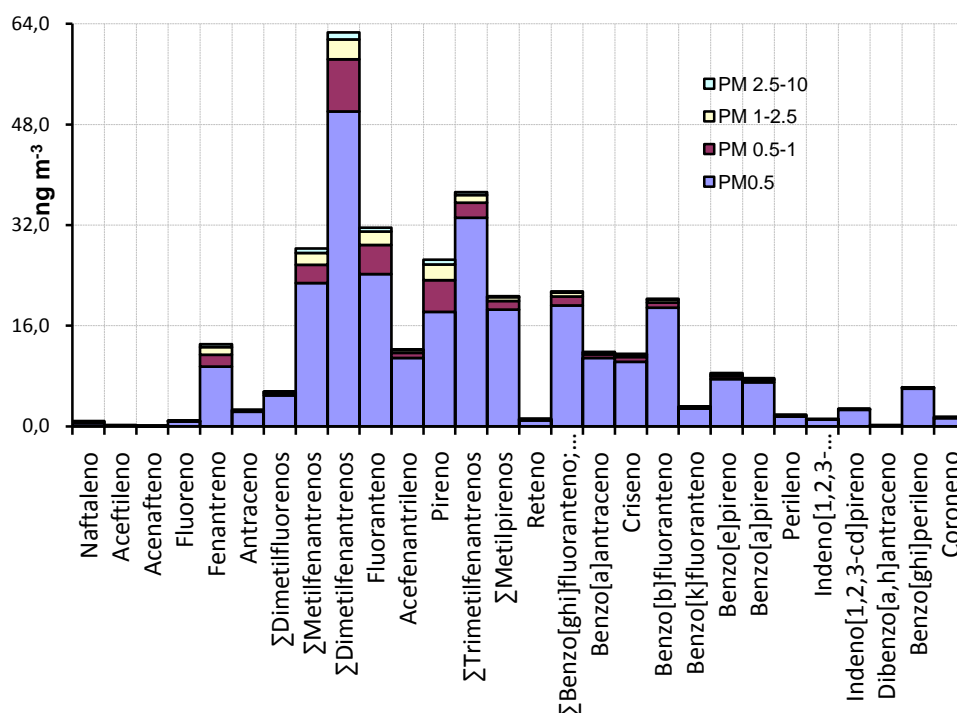
Tabela 5.4 – Concentrações médias dos PAHs para as diferentes fracções do aerossol (ng.m<sup>-3</sup>)

	PM <sub>0.5</sub>	PM <sub>0.5-1.0</sub>	PM <sub>1.0-2.5</sub>	PM <sub>2.5-10</sub>	PM <sub>10</sub>
Naftaleno	0.50	0.15	0.07	0.12	0.84
Aceftileno	0.12	0.02	0.01	0.01	0.16
Acenafteno	0.04	0.03	0.03	0.04	0.13
Fluoreno	0.79	0.04	0.03	0.03	0.90
Fenantreno	9.48	1.92	1.18	0.49	13.06
Antraceno	2.30	0.16	0.12	0.02	2.59
ΣDimetilfluorenos	4.91	0.32	0.23	0.09	5.55
ΣMetilfenantrenos	22.77	2.90	1.86	0.76	28.30
ΣDimetilfenantrenos	50.07	8.29	3.14	1.13	62.63
Fluoranteno	24.20	4.61	2.14	0.64	31.60
Acefenantrileno	10.86	0.82	0.47	0.03	12.17
Pireno	18.21	5.01	2.52	0.75	26.49
ΣTrimetilfenantrenos	33.16	2.39	1.23	0.47	37.26
ΣMetilpirenos	18.57	1.35	0.59	0.17	20.69
Reteno	0.96	0.11	0.07	0.05	1.18
ΣBenzo[ghi]fluoranteno; Acepireno	19.24	1.43	0.59	0.20	21.45
Benzo[a]antraceno	10.88	0.55	0.26	0.15	11.84
Criseno	10.27	0.78	0.33	0.16	11.53
Benzo[b]fluoranteno	18.85	0.85	0.43	0.14	20.27
Benzo[k]fluoranteno	2.83	0.18	0.09	0.03	3.12
Benzo[e]pireno	7.50	0.46	0.27	0.25	8.48
Benzo[a]pireno	6.98	0.35	0.17	0.18	7.69
Perileno	1.56	0.12	0.10	0.09	1.87
Indeno[1,2,3-cd]fluoranteno	1.08	0.02	0.01	0.01	1.12
Indeno[1,2,3-cd]pireno	2.65	0.06	0.01	0.00	2.73
Dibenzo[a,h]antraceno	0.13	0.00	0.00	0.00	0.13
Benzo[ghi]perileno	5.98	0.16	0.01	0.00	6.15
Coroneno	1.31	0.12	0.02	0.00	1.45
PAH total	286.18	33.18	15.98	6.01	341.36
Contributo do PAH total em PM <sub>x</sub> para o					
PAH total em PM <sub>10</sub> (%)	84	10	5	2	-

As concentrações médias de PAHs nas partículas do tipo  $PM_{10}$  variaram entre um mínimo de  $0.13 \text{ ng.m}^{-3}$ , para o acenafteno, e um máximo de  $63 \text{ ng.m}^{-3}$ , para os dimetilfenantrenos. De entre os compostos mais abundantes no ar interior do túnel destacam-se ainda os trimetilfenantrenos ( $37.26 \text{ ng.m}^{-3}$ ) e o fluoranteno ( $31.6 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Por outro lado, no conjunto dos PAHs menos abundantes salientam-se os de características mais voláteis (naftaleno, aceftileno e acenafteno) e ainda o dibenzo[a,h]antraceno.

A concentração média do total de PAHs no conjunto das partículas avaliadas neste estudo foi de  $341 \text{ ng.m}^{-3}$ , sendo que as partículas ultra-finas ( $PM_{0.5}$ ), acumulavam a maior parte da massa destes compostos (84%), enquanto as partículas mais grosseiras ( $PM_{2.5-10}$ ), concentravam uma fracção residual (2%) do total dos mesmos compostos.

A figura seguinte, permite observar melhor esta situação, expressando não só as concentrações dos diversos PAHs obtidos, mas também demonstrar a contribuição de cada fracção para o  $PM_{10}$  total.



**Figura 5.4 - Contribuição de cada fracção para o  $PM_{10}$  total**

Esta situação de elevada presença dos PAHs em gamas muito finas foi também observada por Wingfors *et al.* (2001), Castro *et al.* (2009), e Zanini *et al.* (2006). Em certa medida estes resultados já seriam esperados, pois no interior do túnel os veículos automóveis são a fonte poluidora que mais contribui para a emissão de partículas, com especial intensidade nos diâmetros equivalentes inferiores a 0.5µm.

O pireno e o fluoranteno, que apresentaram concentrações bastante elevadas neste estudo, são conhecidos por estarem associados a emissões por veículos a motor (Fine *et al.*, 2004, Mi *et al.*, 2000; Oda *et al.*, 2001; Pereira *et al.*, 2002; Zielinska *et al.*, 2004).

Benner *et al.* (1989) também detectaram fenantrenos metil substituídos, em amostragens efectuadas num túnel em Baltimore (EUA), tendo sido registadas concentrações de 68.5 ng.m<sup>-3</sup> para metilfenantrenos e 146.7 ng.m<sup>-3</sup> para dimetilfenantrenos, se bem que neste estudo tenha sido caracterizada a concentração mássica do total de partículas em suspensão (TSP).

Jensen e Hites (1983), reportaram que a diminuição do esforço do motor, conduz à diminuição da temperatura do gás de escape, e faz aumentar as emissões de PAHs alquilos. Aplicando esta situação ao tráfego urbano, em situações de congestionamento, que por vezes acontecem no túnel do Marquês, quando o motor está durante longos períodos em esforço reduzido, é de esperar que ocorra um aumento das emissões de alquilos, ou seja, neste caso, num aumento dos níveis de fenantrenos, fluorenos ou pirenos alquilados. É de salientar que os dois primeiros grupos de compostos alquilados tiveram maiores concentrações que os seus PAHs parentais, situação também descrita por Rogge *et al.*, (1993a), Jensen *et al.*, (1983) e Hilbert *et al.*, (1987) em atmosferas abertas.

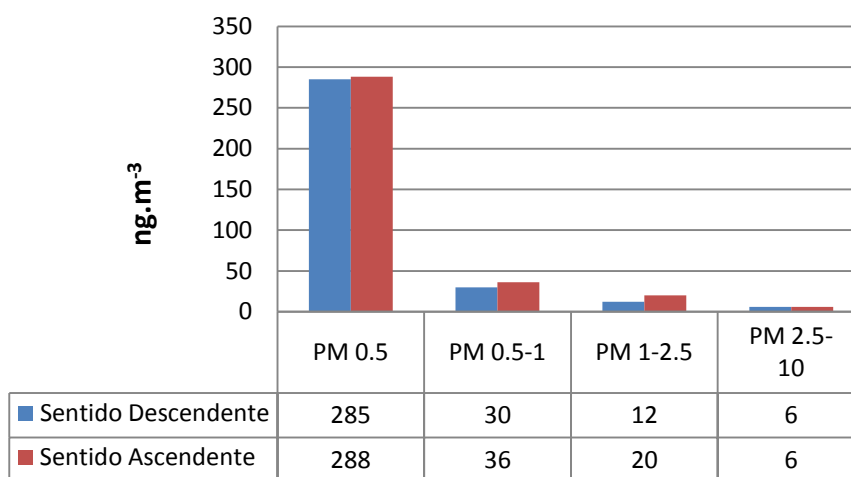
Quanto ao benzo[a]pireno, obteve-se uma concentração média total de 7.69 ng.m<sup>-3</sup>. Este valor elevado representa um risco para a saúde humana, especialmente para utentes do túnel que circulem em veículos abertos ou que permaneçam no seu interior por longos períodos de tempo. Comparando este resultado, com as concentrações obtidas noutros estudos realizados em túneis (tabela 2.1) e salvaguardadas as diferenças de procedimentos de medição e as características dos próprios túneis, verifica-se que somente em dois casos os níveis obtidos excederam os encontrados no túnel do Marquês: Craeybeckx (Bélgica) e Tseung Kwan O (Hong Kong, China). O valor obtido neste estudo, que corresponde a seis



dias de amostragens, não pode ser comparado com o valor alvo ( $1 \text{ ng.m}^{-3}$ ), imposto pela UE (Directiva 2004/107/CE), pois refere-se a médias anuais na fracção  $\text{PM}_{10}$ , embora possa indiciar que seria ultrapassado, caso se procedesse a medições de longo prazo para o cálculo de uma média anual.

### 5.2.1 Concentração do PAH total para cada sentido de tráfego

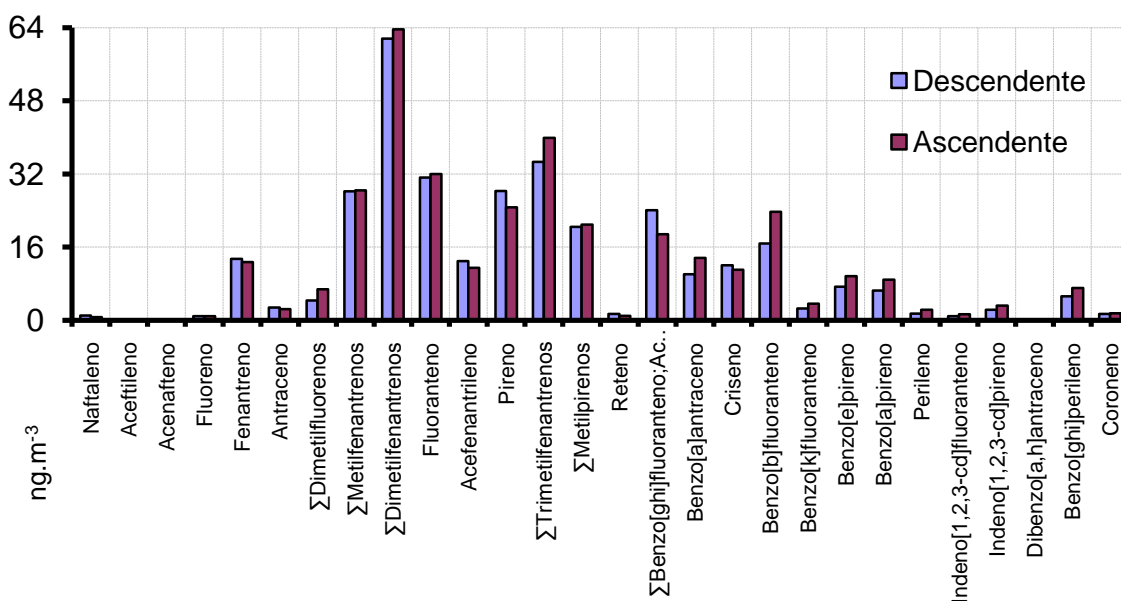
Para a obtenção do gráfico seguinte, foi efectuada a soma das concentrações de todos os PAHs para cada fracção relativamente a cada sentido de tráfego.



**Figura 5.5 – Concentrações de PAH total para cada fracção nos dois sentidos de tráfego**

Para cada fracção de partículas, obtiveram-se concentrações totais de PAHs muito próximas nos dois sentidos, embora com valores ligeiramente superiores no sentido ascendente. Este resultado era esperado, dado que os veículos exercem um esforço maior durante a subida do que durante a descida. Todavia, as diferenças encontradas são demasiado pequenas, situando-se dentro dos limites de incerteza da técnica de medição, para que se possam considerar consistentes. É de salientar o facto de não existir qualquer barreira que impeça a mistura entre o material emitido para a atmosfera por veículos em circulação em qualquer dos sentidos (os dois amostradores encontravam-se no mesmo local, um de cada lado das faixas de rodagem, estando por isso submetidos à influência de partículas emitidas em ambos os sentidos).

Na Figura 5.6 estão expressas as concentrações médias dos diferentes PAHs nas partículas  $\text{PM}_{10}$  nos dois sentidos de tráfego.



**Figura 5.6 – Concentrações médias dos PAHs individuais nos dois sentidos de tráfego.**

Quando se comparam os resultados obtidos para as amostras recolhidas nos dois sentidos observa-se que, no sentido ascendente, parece haver uma tendência para ocorrerem concentrações superiores de PAHs de cadeia longa. Relativamente aos PAHs com menor número de cadeias benzénicas, este efeito não é tão nítido. Se se considerar que no sentido ascendente os motores dos veículos funcionam em maior esforço, ampliado frequentemente por uma circulação do tipo “para-arranca”, estes emitirão, muito provavelmente, maiores quantidades de PAHs de cadeia longa, pelo facto da queima de combustíveis não ser tão eficiente. Pelo contrário, no sentido descendente, mesmo em situações de tráfego lento, os motores não realizarão um esforço tão intenso, o que implicará menores emissões dos PAHs de cadeia mais longa.

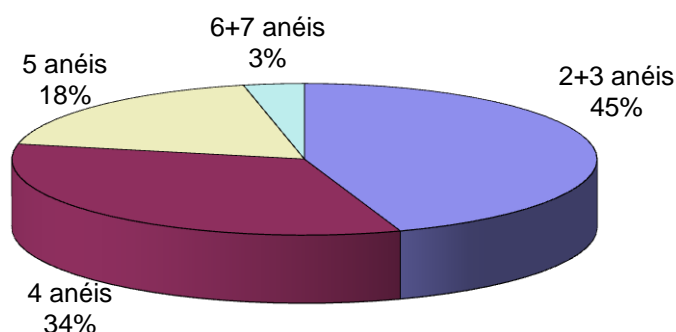
### 5.2.2 Contributo de PAHs com diferentes anéis benzénicos para a concentração total de PAHs

A análise seguinte pretende mostrar o contributo dos diferentes PAHs, de acordo com o seu número de anéis, para a concentração total de PAHs da fracção PM<sub>10</sub>. Para tal, distribuíram-se os compostos detectados neste estudo por classes de PAHs com diferentes números de anéis, conforme o indicado na Tabela 5.5, calculando-se de seguida o

somatório das concentrações obtidas. Na Figura 5.7, está expressa em percentagem, a contribuição de cada classe para o total de PAHs medidos na fracção PM<sub>10</sub>.

**Tabela 5.5- Distribuição dos PAHs pelo número de anéis total**

2+3 Anéis	4 Anéis	5 Anéis	6 + 7 Anéis
Acenaftileno	Fluoranteno	Benzo[b]fluoranteno	Indeno[1,2,3-cd]fluoranteno
Acenafteno	Acefenantrileno	Benzo[k]fluoranteno	Indeno[1,2,3-cd]pireno
Fluoreno	Pireno	Benzo[e]pireno	Benzo[ghi]perileno
Fenantreno	ΣMetilpirenos	Benzo[a]pireno	Coroneno
Antraceno	Benzo[a]antraceno	Perileno	
ΣDimetilfluorenos	Criseno	Dibenz[a,h]antraceno	
ΣMetilfenantrenos		ΣBenzo[ghi]fluoranteno	
		;	
ΣDimetilfenantrenos		Acepireno	
ΣTrimetilfenantrenos			
Reteno			



**Figura 5.7 - Contributo das classes de PAHs com diferentes anéis benzénicos para a concentração total de PAHs.**

Da análise da Figura 5.7, destaca-se a contribuição de 45% dos PAHs com baixo peso molecular (2 a 3 anéis). É sabido que estes PAHs, estão associados maioritariamente às emissões dos veículos a *diesel*, enquanto os de peso molecular mais elevado estão normalmente relacionados com os motores a gasolina (Miguel *et al.*, 1998). Os PAHs com maior número de anéis (5 a 7) revelaram ser menos abundantes, correspondendo a cerca de 21% da concentração total. Perante estes resultados, pode-se considerar que existe uma

maior influência de veículos a *diesel* nas amostras recolhidas no túnel do Marquês de Pombal.

Não foi possível a obtenção de dados concretos acerca da contribuição de cada tipo de combustível para a frota automóvel actualmente em circulação em Portugal. Os dados disponíveis, referentes ao ano de 2006 (IRF), permitiram inferir que 35% do total de veículos registados são a gasolina e 65% a *diesel*. Este crescimento do número relativo de veículos a *diesel* em circulação tem vindo a acentuar-se ao longo dos últimos, podendo justificar-se assim, uma maior presença de veículos com este tipo de combustível no túnel em estudo.

Convém salientar, que o sistema de amostragem utilizado neste trabalho não contempla nenhum método de recolha dos compostos mais voláteis, como a utilização de espumas de poliuretano (PUFs), encontrando-se por isso subestimadas as concentrações dos PAHs mais leves e que ocorrem preferencialmente na fase gasosa. Assim sendo, e caso o sistema tivesse integrado este método, a supremacia dos veículos a *diesel* relativamente aos veículos a gasolina seria ainda mais evidente.

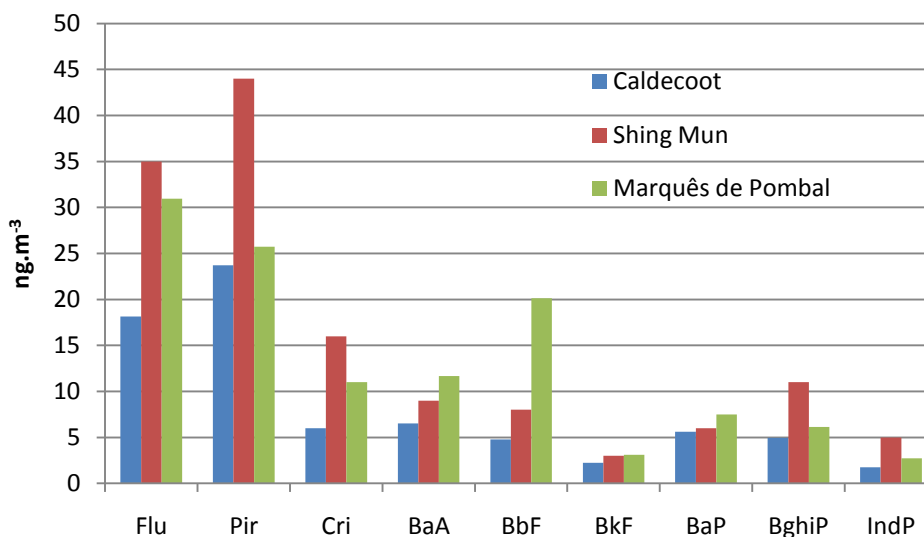
### 5.2.3 Comparação das concentrações com as medidas noutros túneis

As concentrações de PAHs obtidas neste estudo foram comparadas com as que têm sido medidas noutros túneis (Figura 5.8). Para tornar essa comparação o mais realista possível, seleccionaram-se, de entre os trabalhos já realizados, os que tinham sido conduzidos em túneis com características semelhantes e que simultaneamente apresentassem a medição dos mesmos compostos, na mesma fracção de partículas ( $PM_{10}$ ) e recolhida em locais de amostragem idênticos ao do Túnel do Marquês, concretamente a meio do túnel. Os túneis escolhidos estão indicados na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6 - Características dos túneis que serviram de comparação ao presente estudo**  
(Marr *et al.*, 1999; HKPU, 2005)

Características	Shing Mun (Hong Kong)	Caldecot (Califórnia)	Marquês de Pombal (Lisboa)
Comprimento (m)	2600	1100	1725
Limite de velocidade (km/h)	80	90	50
Declive (%)	n.d.	4,2	9,0
Veículos/dia	53000	77000	60000

n.d. - não disponível.



**Figura 5.8 - Comparação das concentrações de PAHs medidas no túnel do Marquês de Pombal com as medidas noutros túneis**

(Marr *et al.*, 1999; HKPU, 2005)

Os PAHs indicados na figura anterior encontram-se por ordem crescente de peso molecular, da esquerda para a direita, de modo a facilitar a análise.

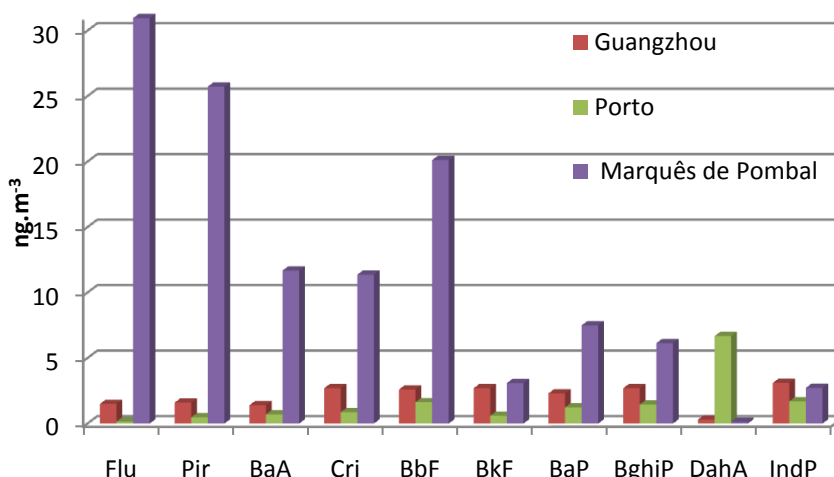
A figura mostra que os diferentes compostos apresentam concentrações comparáveis entre si, sendo geralmente da mesma ordem de grandeza. De entre os PAHs indicados, o fluoranteno e o pireno foram, em qualquer dos túneis, os compostos com maior concentração, evidenciando-se uma tendência de decréscimo nas concentrações à medida que o peso molecular aumenta.

Considerando o somatório das concentrações dos compostos em comparação nos diferentes túneis, verifica-se que o túnel Shing Mun, foi o que apresentou o valor de PAH total mais elevado, seguido do túnel do Marquês de Pombal e, por último, do túnel de Caldecot.

Tendo em conta a Tabela 5.6, era de esperar que o túnel Shing Mun, registasse menores níveis, devido ao facto de não possuir declive e o número de veículos por dia ser inferior aos dos restantes túneis. No entanto, o comprimento deste túnel é bastante maior que os outros, sendo que o sistema de ventilação, poderá não estar a funcionar de modo a melhorar a qualidade do ar, levando a que as concentrações sejam mais elevadas.

#### 5.2.4 Comparação das concentrações dos PAHs com estudos em atmosfera aberta

Foi também realizada a comparação dos valores obtidos neste estudo com outros efectuados em ambientes exteriores (Figura 5.9). Para o efeito, foram escolhidos dois estudos conduzidos nas cidades do Porto por Castro *et al.* (2009) e em Guangzhou, na China, por Li *et al.* (2006). No primeiro caso, por se referir a um dos poucos trabalhos que referem medições de PAHs em cidades portuguesas, e no segundo caso por apresentar resultados obtidos no ambiente urbano de um país que nos anos recentes tem vindo a industrializar-se e a urbanizar-se a um ritmo muito elevado. Além disso, ambos os estudos também têm em comum a gama de tamanhos das partículas onde foram detectados os PAHs (PM<sub>2.5</sub>).



**Figura 5.9 – Comparação das concentrações de PAHs obtidas no túnel do Marquês de Pombal com as encontradas noutros estudos realizados em atmosfera aberta**

(Li *et al.*, 2006 e Castro *et al.*, 2009)

Como se pode constatar, as concentrações dos PAHs do túnel do Marquês de Pombal são praticamente todas superiores às dos restantes locais, com a excepção dos dois PAHs mais pesados. É um fenómeno esperado, dado que em atmosfera aberta os PAHs estão sujeitos à diluição através do ar, e encontram-se sujeitos a mecanismos de remoção da atmosfera, tais como a reacção com agentes oxidantes e a degradação provocada pela radiação solar, diminuindo assim os seus níveis.

De entre os PAHs acima indicados, é de destacar a concentração do dibenzo[a,h]antraceno registada na cidade do Porto, que se revelou bastante superior à das restantes atmosferas. A justificar esta situação poderão estar fontes específicas existentes no Porto e que levem à emissão deste composto de uma forma mais intensa do que nos restantes locais, aumentando assim a sua concentração no ar ambiente. Com excepção deste PAH, todas as outras concentrações obtidas em Guangzhou foram superiores às da cidade do Porto, levando a pensar que o ar ambiente em termos de PAHs nesta cidade da China, apresenta maior risco para a saúde, relativamente à cidade portuguesa.

### 5.3 Razões de diagnóstico

As razões entre as concentrações de PAHs individuais no ar ambiente são frequentemente usadas como ferramenta de diagnóstico para identificar a origem destes compostos ou a idade do aerossol (Cheng *et al.*, 2006). No entanto, as razões de diagnóstico devem ser utilizadas com prudência, pois, por vezes, é difícil discriminar entre fontes (Ravindra *et al.*, 2006). A tabela seguinte apresenta as razões de diagnóstico utilizadas neste trabalho.

**Tabela 5.7 - Razões de diagnóstico usadas como indicadores de fontes de emissão.**

Razão Diagnóstico	Valor / Condição	Fonte	Referência
$\frac{\text{IndP}}{\text{IndP} + \text{BghiP}}$	0.18	Gasolina	Grimmer <i>et al.</i> (1983);
	0.37	Diesel	
	0.56	Carvão	
	0.62	Queima madeira	Ravindra <i>et al.</i> (2006);
	0.35-0.70	Emissões diesel	Kavouras <i>et al.</i> (2001)
$\frac{\text{BghiP}}{\text{BaP}}$	1.2 – 2.2	Diesel	Rogge <i>et al.</i> (1993a,b)
$\frac{\text{BaP}}{\text{BaP}}$	2.5 – 3.3	Gasolina	
$\frac{\text{Flu}}{\text{Flu} + \text{Pir}}$	>0.5	Diesel	Rogge <i>et al.</i> (1993b)
$\frac{\text{Flu} + \text{Pir}}{\text{Flu} + \text{Pir}}$	<0.5	Gasolina	
$\frac{\text{BaP}}{\text{IndP}}$	1	Diesel	Caricchia <i>et al.</i> (1999)
$\frac{\text{IndP}}{\text{IndP}}$	0.4	Gasolina	
$\frac{\text{BaP}}{\text{BaP} + \text{Cri}}$	0.49	Diesel	Khalili <i>et al.</i> (1995);
	0.73	Gasolina	
	0.33	Veículos motorizados c/catalisador	
	<10	Processos de combustão	
$\frac{\text{F}}{\text{F} + \text{A}}$	>0.7	Óleos lubrificantes e combustíveis fósseis	Alves <i>et al.</i> (2001)
$\frac{\text{BaA}}{\text{BaA} + \text{Cri}}$	0.38 – 0.65	Diesel	Kavouras <i>et al.</i> (2001);
	0.22 – 0.55	Gasolina	
$\frac{\text{BeP}}{\text{BaP}}$	1	Razão característica de aerossóis frescos	Kavouras <i>et al.</i> (2001)
$\frac{\text{BaP}}{\text{BaP}}$	>1	Aerossol velho	
$\frac{\text{BbF}}{\text{BkF}}$	>0.5	Diesel	Pandey <i>et al.</i> (1999)
$\frac{\text{Flu}}{\text{BeP}}$	3.5	Automóveis	Oda <i>et al.</i> (2001)
$\frac{\text{Pir}}{\text{BaP}}$	10	Diesel	Oda <i>et al.</i> (2001)
	1	Gasolina	
$\frac{\sum \text{MetF}}{\text{F}}$	5.2	Diesel	Rogge <i>et al.</i> (1993a,b)
	0.7	Gasolina	



Na tabela seguinte, estão indicados os valores das razões de diagnóstico por fracção de tamanhos do aerossol obtidas no presente estudo.

**Tabela 5.8 - Razões de diagnóstico para cada fracção de tamanhos do aerossol.**

<b>Razão</b>	<b>PM<sub>0.5</sub></b>	<b>PM<sub>0.5-1</sub></b>	<b>PM<sub>1-2.5</sub></b>	<b>PM<sub>2.5-10</sub></b>	<b>PM<sub>10</sub></b>
$\frac{\text{IndP}}{\text{IndP} + \text{BghiP}}$	0.31	0.63	0.73	0.71	0.31
$\frac{\text{BghiP}}{\text{BaP}}$	0.87	0.46	0.12	0.04	0.82
$\frac{\text{Flu}}{\text{Flu} + \text{Pir}}$	0.58	0.50	0.50	0.48	0.55
$\frac{\text{BaP}}{\text{IndP}}$	2.66	13.90	15.34	31.01	2.85
$\frac{\text{BaP}}{\text{BaP} + \text{Cri}}$	0.41	0.31	0.29	0.31	0.41
$\frac{\text{F}}{\text{F} + \text{A}}$	0.83	0.94	0.94	0.97	0.85
$\frac{\text{BaA}}{\text{BaA} + \text{Cri}}$	0.52	0.41	0.46	0.50	0.51
$\frac{\text{BeP}}{\text{BaP}}$	1.09	1.31	1.43	1.71	1.11
$\frac{\text{BbF}}{\text{BkF}}$	6.67	5.81	5.24	5.50	6.51
$\frac{\text{Flu}}{\text{BeP}}$	3,31	10,62	11,39	7,93	3,81
$\frac{\text{Pir}}{\text{BaP}}$	3.04	17.00	16.88	14.40	4.15
$\frac{\sum \text{MetF}}{\text{F}}$	10.80	6.32	5.29	5.50	9.49

Antes de se proceder à análise dos resultados, é necessário ter em conta que os valores indicados na Tabela 5.7, são apenas indicativos da predominância de determinadas fontes, e que é de esperar que uma análise semelhante realizada nos dias que correm, forneça valores um pouco diferentes, pois a frota de veículos que deu origem às razões encontradas, não é necessariamente igual, e entretanto, ocorreram alterações nos sistemas de combustão dos veículos. Além do mais, as razões apresentadas, foram obtidas em atmosfera aberta, havendo a contribuição de outras fontes, ao contrário do que acontece no presente estudo.

As razões obtidas quer para a fracção  $PM_{0.5}$  quer para a  $PM_{10}$  são muito semelhantes, como era de prever, dado que a fracção ultra-fina contribui com cerca de 80% para o total de PAHs nas partículas  $PM_{10}$ .

Tendo como base as duas tabelas anteriores, e começando pela razão entre o BeP e o BaP, que representa a razão característica de aerossóis frescos, observa-se ser muito próxima de 1 na fracção fina, como era de esperar, pois ambos os compostos são provenientes da mesma fonte de combustão, e são normalmente emitidos em quantidades iguais (Kavouras *et al.*, 2001), e o BaP, que tem tendência a decair com facilidade (Cheng *et al.*, 2007), ainda não teve tempo para se degradar, indiciando que foram emitidos há pouco tempo pelos veículos. Esta razão vai aumentando com o aumento do tamanho das partículas, pois o BaP vai decaindo cada vez mais e vai havendo tempo para os aerossóis sofrerem processos de transformação, dando indicação da idade do aerossol.

A divisão do F pela soma do próprio F com o A permitiu obter valores superiores à condição sugerida por Alves *et al.* (2001), em qualquer das fracções, indicando assim fontes derivadas de óleos lubrificantes e de combustíveis fosseis.

A condição que aponta para presença de veículos automóveis foi alcançada na razão Flu/BeP apenas para a fracção mais fina.

O  $\sum \text{MetF}/F$  forneceu um valor de 10.8 na gama mais fina, indiciando a presença de fontes a *diesel*, vindo a decair nas fracções seguintes para um valor a rondar os 6.

A razão entre o BghiP e o BaP revelou influência por parte de fontes *diesel*, tendo-se obtido um valor mais elevado na fracção mais pequena, acabando por diminuir com o aumento do tamanho das partículas do aerossol.

A divisão do BaP, pela soma do próprio BaP com o Cri, sugeriu a contribuição de emissões *diesel*, estando mais próximo do valor proposto pelos autores.

Também no rácio  $\text{IndP}/(\text{IndP}+\text{BghiP})$ , o valor obtido para qualquer uma das fracções, indicou a predominância de emissões a *diesel*.

Identicamente às fracções anteriores, a razão entre os dois isómeros do BF indicou o predomínio de veículos a *diesel*, apresentando razões elevadas em cada fracção, relativamente à condição proposta por Pandey *et al.* (1999).

Relativamente à relação BaA/(BaA + Cri), observa-se que o valor obtido corresponde a emissões de veículos a *diesel*, situando-se na gama proposta pelos autores, acontecendo a mesma situação no BaP/IndP.

Igualmente a razão Flu/(Flu+Pir), revelou predomínio de fontes *diesel* em qualquer das fracções, apresentando razões muito semelhantes entre elas.

Já a divisão do Pir com o BaP, aponta para fontes derivadas de emissões a gasolina, dado que na fracção mais fina, está mais próximo do parâmetro indicador deste tipo de combustível do que do *diesel*.

De modo a simplificar a análise acima descrita, apresenta-se na Tabela 5.9 um resumo das fontes que foram identificadas de acordo com as razões obtidas.

**Tabela 5.9 - Fontes identificadas no túnel do Marquês de acordo com a razão diagnóstico**

<b>Razões Diagnóstico</b>	<b>Fontes</b>
Ind/(Ind + BghiP)	<i>Diesel</i>
BghiP/ BaP	Tráfego motorizado
Flu/(Flu+Pir)	<i>Diesel</i>
BaP/IndP	<i>Diesel</i>
BaP/(BaP+Cri)	<i>Diesel</i>
F/(F+A)	Óleos lubrificantes e combustíveis fósseis
BaA/(BaA + Cri)	<i>Diesel</i>
BbF/BkF	<i>Diesel</i>
Flu/BeP	Automóveis
Pir/BaP	Gasolina
$\Sigma$ MetF/F	<i>Diesel</i>

Com o auxílio deste conjunto de razões de PAHs foi possível identificar as fontes presentes no túnel do Marquês de Pombal. Assim, destacaram-se as fontes provenientes do tráfego motorizado, que correspondem a combustíveis fósseis, salientando-se as emissões a *diesel* em detrimento das emissões a gasolina.

## 5.4 Índice equivalente de carcinogenicidade (BaPE)

Os diversos estudos já realizados sobre a presença de PAHs na atmosfera, mostraram que estes compostos apresentam entre si semelhanças nos padrões de variação temporal e espacial. Tendo em conta a similaridade de comportamento e os resultados de estudos epidemiológicos disponíveis, a *World Health Organization* (WHO) considerou o BaP como composto de referência.

Todavia, o BaP é facilmente degradado na presença de luz solar e oxidantes. Assim, o BaP sozinho não dá uma boa indicação do perigo imposto pelas misturas de PAHs. Então, juntamente com o BaP, outros PAHs com potencial carcinogénico foram utilizados para melhor quantificar a carcinogenicidade do aerossol relativo a toda a fracção do PAH, estabelecendo-se a seguinte equação que demonstra o potencial carcinogénico equivalente do BaP (BaPE) (Cecinato, 1997):

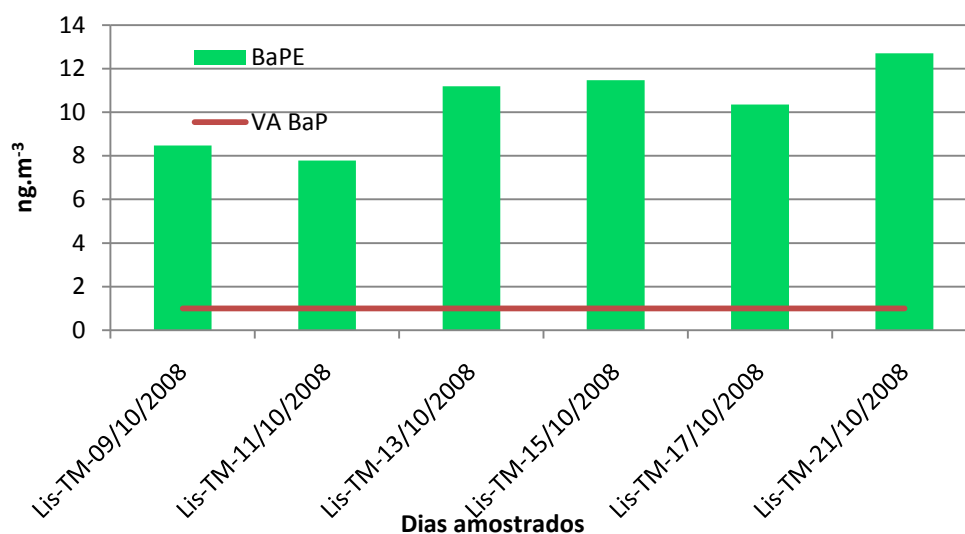
$$BaPE = BaA \times 0.06 + BF \times 0.07 + BaP + DahA \times 0.6 + IndP \times 0.08 (ng.m^{-3})$$

(Eq. 5)

Este potencial representa o índice carcinogénico global determinado nas amostras, tendo sido estabelecido atribuindo-se o valor unitário ao BaP e aplicando factores de correcção às concentrações dos restantes compostos, de acordo com a sua carcinogenicidade relativa, evidenciada em estudos laboratoriais, comparativamente ao BaP. Este parâmetro tenta quantificar o risco para a saúde humana decorrente da exposição a PAHs.

### 5.4.1 BaPE nos dias amostrados

Na Figura 5.10, mostram-se os valores de BaPE, referentes à média dos dois sentidos que se obtiveram nos dias amostrados, relativos à fracção total. Neste gráfico mostra-se ainda o valor alvo do BaP indicado na Directiva 2004/107/CE.



**Figura 5.10** Valor do BaPE em cada dia amostrado e o valor alvo (VA) do BaP

Da análise da figura anterior, observa-se uma tendência por parte do índice equivalente do BaP, para não respeitar o valor alvo ( $1 \text{ ng.m}^{-3}$ ) relativo à média anual para o BaP, demonstrando que em todos os dias amostrados, os índices revelaram elevado risco para a saúde dos utilizadores do túnel.

O dia 11 de Outubro foi o que registou uma menor concentração de BaPE, situação que era de esperar, dado que corresponde a um sábado, dia em que a intensidade de tráfego é substancialmente diferente dos dias úteis da semana.

O dia 21 foi o que teve um BaPE maior, provavelmente devido ao facto de a amostragem nesse dia ter decorrido num período de tempo inferior aos restantes, como já foi referido anteriormente, associado ao facto de os fluxos de tráfego apresentarem, muito provavelmente, alguma variação durante os períodos de colheita, levando a que os níveis dos PAHs, entre os quais os carcinogénicos, estivessem mais concentrados durante a amostragem do último dia e, por consequência, se traduzissem num maior índice de carcinogenicidade.

#### 5.4.2 BaPE em função da gama de tamanhos

De seguida são apresentados os valores de BaPE médios obtidos neste estudo para cada fracção de tamanhos (Tabela 5.10).

**Tabela 5.10 –BaPE obtido em cada fracção de tamanhos**

<b>Fracção</b>	<b>BaPE (ng.m<sup>-3</sup>)</b>
<b>PM<sub>0,5</sub></b>	9.44
<b>PM<sub>0,5-1</sub></b>	0.46
<b>PM<sub>1-2,5</sub></b>	0.22
<b>PM<sub>2,5-10</sub></b>	0.21
<b>PM<sub>10</sub></b>	10.33

De acordo com a tabela, constata-se que o nível de carcinogenicidade é extremamente dependente da fracção, diminuindo à medida que o tamanho do aerossol aumenta, fenómeno que era de esperar dado que os PAHs, incluindo os carcinogénicos, têm tendência a acumularem-se nas partículas de diâmetro mais pequeno, levando a que se obtenham valores superiores de BaPE. O valor do BaPE para a fracção total foi de 10.33 ng.m<sup>-3</sup>, sendo que a gama ultra-fina de partículas contribuiu com cerca de 91% do valor total.

#### 5.4.3 Comparação com BaPEs em ambientes exteriores

Até ao momento, não foi possível encontrar estudos na literatura que referissem cálculos do BaPE em túneis. Assim, para efeitos comparativos, apresentam-se na Tabela 5.11 os valores do BaPE calculados no túnel do Marquês de Pombal com os obtidos em estudos realizados em ambientes exteriores.

**Tabela 5.11 - Valores do BaPE no túnel do Marquês e em ambientes exteriores.**

<b>Local</b>	<b>BaPE (ng.m<sup>-3</sup>)</b>		<b>Referências</b>
	<b>PM<sub>2,5</sub></b>	<b>PM<sub>10</sub></b>	
<b>Túnel do Marquês</b>	10.12	10.33	Este estudo
<b>Coimbra</b>	0.29	-	Rocha C. <i>et al.</i> , 2009
<b>Porto</b>	0.93	-	Rocha C. <i>et al.</i> , 2009
<b>Guangzhou</b>	-	6.86	Li <i>et al.</i> , 2006
<b>Londres</b>	1.83	-	Baek S.O. <i>et al.</i> , 1992
<b>Los Angeles</b>	0.27	-	Fraser M.P. <i>et al.</i> , 1998
<b>Nanjing</b>	-	9.3	Wang G.H. <i>et al.</i> , 2006
<b>Shangai</b>	5.95	10.5	Cheng J.P. <i>et al.</i> , 2007

Como se pode verificar, e tendo em conta a fracção  $PM_{2.5}$ , os valores calculados no ar exterior das cidades são bastante inferiores aos calculados no túnel do Marquês de Pombal. Como um túnel é um ambiente “fechado”, é normal que as concentrações dos vários PAHs sejam bastante elevadas, entre as quais as dos carcinogénicos, levando a que o BaPE nestas situações seja mais elevado do que em ambientes “abertos”, sujeitos (como foi referido anteriormente) à diluição das concentrações dos compostos em consideração. Entre os locais ao ar livre, e relativo ao  $PM_{2.5}$  destaca-se a área industrial de Shangai, em que se obteve o valor de  $5.95 \text{ ng.m}^{-3}$  (Cheng *et al.*, 2006), mais elevado do que os obtidos em Hong Kong,  $0.64 \text{ ng.m}^{-3}$  (Zheng e Fang, 2000), Los Angeles,  $0.27 \text{ ng.m}^{-3}$  (Fraser *et al.*, 1998), Londres,  $1.83 \text{ ng.m}^{-3}$  (Baek *et al.*, 1992) e nas cidades portuguesas de Coimbra e Porto, 0.29 e  $0.93 \text{ ng.m}^{-3}$ , respectivamente (Rocha, 2009).

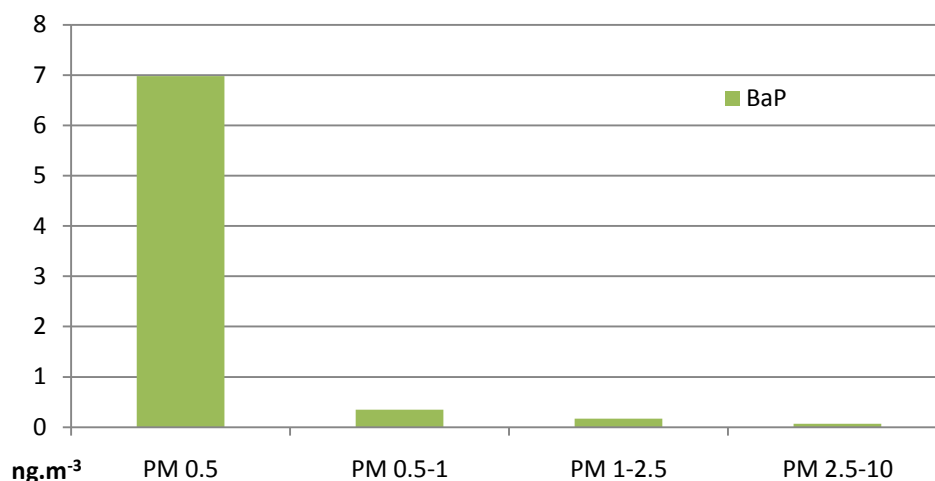
Quanto à fracção  $PM_{10}$ , os valores obtidos nas cidades chinesas são bastante comparáveis ao do túnel do Marquês, sendo que em Shangai foi superior ao deste estudo, levando a pensar que o risco para a saúde de um habitante de uma dessas cidades é relativamente semelhante ao de um utente do túnel do Marquês de Pombal.

## **5.5 Concentração e abundância do benzo[a]pireno**

O benzo[a]pireno é o PAH que tem merecido mais atenção, devido aos seus efeitos na saúde, pelo que é importante mostrar o modo como se distribuiu nas partículas do aerossol recolhidas no túnel. De seguida, estão expostos os teores do BaP no total de concentrações de PAHs e no índice equivalente de carcinogenicidade.

### **5.5.1 Concentrações de BaP no aerossol e contributo para o PAH total**

A Figura 5.11 refere-se às concentrações obtidas pelo BaP para cada gama de tamanhos do aerossol.



**Figura 5.11 - Concentrações médias de BaP em função do tamanho das partículas do aerossol.**

O BaP apresentou as maiores concentrações na fração ultra-fina, diminuindo com o aumento do tamanho das partículas. Na fração  $PM_{0.5}$  a concentração média foi 19 vezes superior à da fração  $PM_{0.5-1}$  e cerca de 100 vezes superior à da fração  $PM_{2.5-10}$ . Mais uma vez se demonstra que os PAHs carcinogénicos, neste caso o BaP, têm propensão a estarem associados a aerossóis de dimensões muito pequenas.

Durante o cálculo da quantidade relativa do BaP relativamente ao PAH total de cada fração obteve-se, na fração ultra-fina, 2.4%, e cerca de 1% em cada uma das restantes frações.

### 5.5.2 Predominância do benzo[a]pireno no índice equivalente de carcinogenicidade

De seguida apresenta-se a Tabela 5.12 com o contributo do BaP para o índice equivalente de carcinogenicidade.



**Tabela 5.12 – Contribuição do BaP no índice equivalente de carcinogenicidade para cada gama de tamanhos**

<b>Fracção</b>	<b>% BaP no BaPE</b>
<b>PM<sub>0,5</sub></b>	74
<b>PM<sub>0,5-1,0</sub></b>	76
<b>PM<sub>1-2,5</sub></b>	75
<b>PM<sub>2,5-10</sub></b>	76
<b>PM<sub>10</sub></b>	74

O BaP teve uma contribuição no índice de carcinogenicidade muito semelhante em cada uma das fracções, estando em cerca de 74% da fracção total, demonstrando uma abundância constante nos índices de carcinogenicidade.

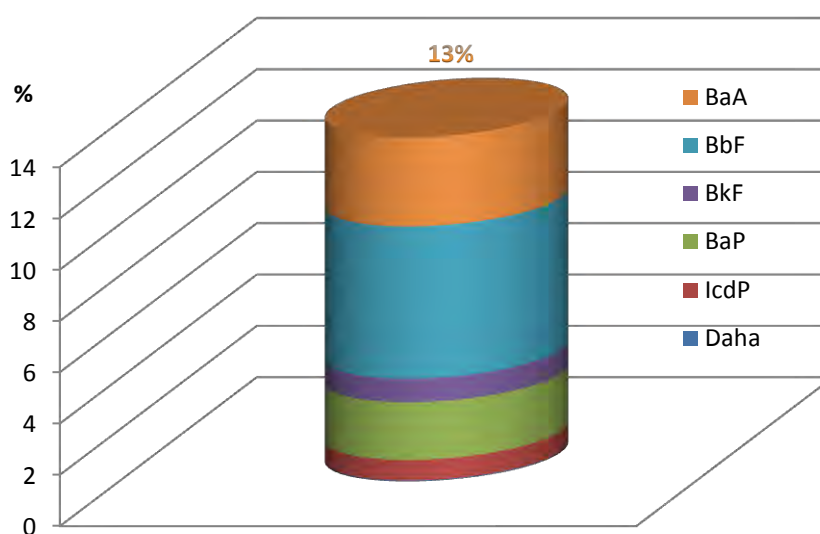
## **5.6 PAHs carcinogénicos**

Os compostos BaA, BbF, BkF, DahA, IndP e o BaP foram classificados como “prováveis” ou “possíveis” carcinogénicos a humanos pela WHO. Por esta razão, este conjunto de PAHs tem sido o principal alvo da investigação sobre o comportamento deste grupo de hidrocarbonetos no ambiente.

### **5.6.1 Contribuição de PAHs carcinogénicos relativamente ao PAH total**

É importante determinar a quantidade de PAHs carcinogénicos numa mistura, de modo a saber o potencial de ameaça para a saúde humana por parte destes compostos.

Assim, calculou-se a quantidade de PAHs carcinogénicos individuais, relativamente ao PAH total e para PM<sub>10</sub> (Figura 5.12)



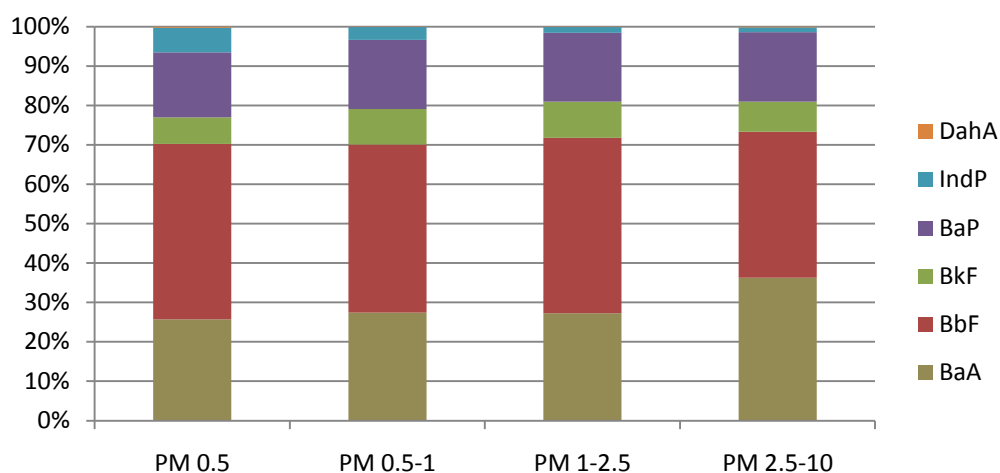
**Figura 5.12 - Percentagem de carcinogénicos relativamente ao PAH total**

Segundo o gráfico, os PAHs carcinogénicos presentes no túnel do Marquês de Pombal possuem um peso de 13% no PAH total, destacando-se a contribuição do BbF e do BaA. Esta percentagem representa o risco potencial para a saúde humana da inalação de PAHs no ar do túnel do Marquês, sendo um valor que demonstra alguma preocupação, quanto aos efeitos na saúde dos utentes.

### 5.6.2 Distribuição de PAHs carcinogénicos no total carcinogénico

O BaP é um PAH conhecido pelas suas propriedades carcinogénicas, sendo responsável por 5 a 15 % do total de PAHs carcinogénicos segundo a WHO, (2001), e devido a este facto é usualmente utilizado para estimar o PAH global carcinogénico no ar ambiente.

Na figura seguinte apresenta-se a contribuição de cada PAH carcinogénico relativamente ao total de PAHs carcinogénicos em cada gama de tamanhos dos aerossóis caracterizada no presente estudo.



**Figura 5.13 - Percentagem de PAHs carcinogénicos relativamente ao total carcinogénico**

É possível observar, que estes compostos têm uma contribuição semelhante tendo em conta o total carcinogénico, em qualquer uma das fracções, demonstrando ter um nível individual de ameaça à saúde idêntico independentemente do tamanho do aerossol.

O BbF revelou-se o PAH carcinogénico mais abundante em todas as gamas de tamanhos, seguido do BaA. É interessante verificar que o BaP, em todas as fracções, mostra uma contribuição a rondar os 17%, tendo sido o mais estável de todos os carcinogénicos, demonstrando mais uma vez a sua enorme estabilidade.

## 6 CONCLUSÕES

O presente estudo permitiu obter um amplo conjunto de informação, sobre a ocorrência e distribuição de PAHs no aerossol interior de um túnel rodoviário da cidade de Lisboa.

A primeira conclusão a retirar do trabalho desenvolvido é que a concentração mássica de partículas do tipo  $PM_{10}$  no interior do túnel é, em média, cerca de 16 vezes superior à que caracteriza o ar ambiente exterior na vizinhança do túnel. No entanto, as concentrações de partículas no interior apresentaram variações temporais expressivas, mostrando-se mais elevadas em dias úteis do que ao fim-de-semana, em linha com a variação dos fluxos de tráfego automóvel.

A avaliação da distribuição por tamanhos das partículas revelou que a maior parte da massa do aerossol recolhido no interior do túnel, cerca de 52%, se encontrava associada às partículas mais finas ( $PM_{0.5}$ ), ou seja, à fracção que apresenta um maior risco para a saúde ( $PM_{0.5}$ ).

Relativamente às concentrações de PAHs, observou-se uma distribuição unimodal, com uma clara preponderância na fracção mais fina e um decréscimo acentuado no sentido das fracções mais grosseiras. Entre as concentrações quantificadas, destacaram-se os fenantrenos metil substituídos (dimetilfenantrenos e trimetilfenantrenos) e também o fluranteno e o pireno, sendo estes últimos indicadores de emissões por veículos motorizados.

As razões de diagnóstico, ferramenta utilizada para descobrir as fontes associadas à emissão dos PAHs no túnel revelaram um predomínio de veículos movidos a *diesel* relativamente aos veículos movidos a gasolina.

Também a abordagem que tem em conta o número de anéis benzénicos indicou a mesma tendência, pelo facto de ter havido maior contribuição da classe de PAHs com um menor número de anéis para a concentração total de PAHs.

A concentração de dibenzo[a,h]antraceno encontrada neste estudo foi muito baixa. Como este composto é apontado na literatura como sendo um indicador de emissões por veículos

a gasolina, concluiu-se que este tipo de fonte contribui de um modo pouco expressivo para as concentrações de PAHs no aerossol recolhido no interior do túnel.

Ficou demonstrado que o BaP está predominantemente associado à fracção mais fina e revelou ser estável quanto à sua abundância no total carcinogénico em todas as gamas de tamanhos e no índice equivalente de carcinogenicidade.

Relativamente a este índice, verificou-se ser dependente da fracção a que se encontram associados os PAHs usados no cálculo, pois constata-se que apresenta maiores concentrações na fracção ultra-fina (91%). O BaPE médio obtido neste estudo, para a fracção PM<sub>2.5</sub>, foi superior ao encontrado anteriormente em estudos conduzidos em atmosfera aberta, tendo sido apenas ultrapassado pelo registado numa zona industrial da China. O valor médio do BaPE para a fracção total (10.3 ng.m<sup>-3</sup>), revela que os utentes do túnel estão expostos a um risco de cancro acrescido, especialmente em situações de exposição prolongada ou repetitiva àquela atmosfera interior. Assim, justifica-se que sejam tomadas medidas efectivas de controlo das concentrações evidenciadas no túnel, de modo a diminuir o risco para a saúde. Como ao nível das emissões dos veículos não são de esperar mudanças significativas a curto ou a médio prazo, recomenda-se que seja melhorado o sistema de ventilação do túnel, que sejam evitadas situações que conduzam ao congestionamento do trânsito neste local, e que se proceda à lavagem periódica do piso interior de modo a evitar a ressuspensão de partículas na atmosfera do túnel.

Como conclusão mais geral, pode-se afirmar que a fracção fina de partículas e o índice equivalente de carcinogenicidade encontram-se estreitamente interligados e demonstram ser factores de risco para a saúde humana, em situações de tráfego lento e principalmente para motociclistas ou outros condutores que circulem em veículos abertos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aggarwal, A.L., Raiyani, C.V., Patel, P.D., Shah, P.G., Chatterjee, S.K., 1982. Assessment of exposure to benzo(a)pyrene in air for various population groups in Ahmedabad. *Atmospheric Environment* 16, 867–870.
- Allen J, Mayo P, Hughes L, Salmon LG and Cass GR, 2001. Emissions of size-segregated aerosols from on-road vehicles in the Caldecott Tunnel. *Environmental. Science and Technology* 35, 4189–4197.
- Almeida, S; Freitas, C; Repolho, C; Dionísio, I; Dung, H; Pio, C; Pacheco, A., 2009. Characterizing air particulate matter composition and sources in Lisbon, Portugal. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 281, 215–218
- Alves C., Pio C. and Duarte A., 2001. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment* 35, 5485-5496.
- ATSDR, 2005. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Baek S.O., Goldstone M.E., Kirk P.W.W., Lester J.N. and Perry R., 1992. Concentrations of Particulate and Gaseous Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons in London Air Following a Reduction in the Lead Content of Petrol in the United-Kingdom. *Science of the Total Environment* 111, 169-199.
- Baek, S., Goldstone, M., Kirk, P., Lester, J., Perry, R., 1991. Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere* 22, 503–520.
- Baldasano, J.M.; Jimenez, P., 2003. Air quality data from large cities. *The Science of the Total Environment* 307, 141–165.
- Benner B.A., Gordon G.E., Wise S.A., 1989. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic-hydrocarbons - a roadway tunnel study. *Environmental Science & Technology* 23, 1269-1278.

- Bi, X; Sheng, G; Peng, P; Chen, Y; Zhang, Z; Fu, J, 2003. Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. *Atmospheric Environment* 37, 289-298.
- Bjorseth A. 1983: *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Marcel Dekker Inc., New York, Basel.
- Bostrom, C.E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernstrom, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannug, A., Tornqvist, M., Westerholm, R., Victorin, K., 1999. Cancer risk assessment, indicators and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the ambient air. Swedish Environmental Protection Agency, Stockholm.
- Caricchia, A.M., Chiavarini, S., Pezza, M., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment* 33, 3731–3738.
- Castro D, Slezakova K, Oliva-Teles MT, Delerue-Matos C, Alvim-Ferraz MC, Morais S, Carmo Pereira M., 2009. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate samples by microwave-assisted extraction and liquid chromatography. *Journal of Separation Science* 32, 501 – 510.
- CE, 2001. PAH position paper. European Union Working Group on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*.
- Cecinato, A, 1997. Benz(a)pyrene (BaPy) and nitrated-PAH (NPAH) in suspended particulate matter *Annali di Chimica* 87, 483-496.
- Chen, Y.-C., Lee, W.-J., Uang, S.-N., Lee, S.-H., Tsai, P.-J., 2006. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from a UH-1H helicopter engine and its impact on the ambient environment. *Atmospheric Environment* 40, 7589–7597.
- Cheng J.P., Yuan T., Wu Q., Zhao W.C., Xie H.Y., Ma Y.G., Ma J., Wang W.H., 2007. PM<sub>10</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and cancer risk estimation in the atmosphere surrounding an industrial area of Shanghai, China. *Water Air and Soil Pollution* 183, 437-446.
- Chiang H.L., Huang Y.S., 2009. Particulate matter emissions from on-road vehicles in a freeway tunnel study. *Atmospheric Environment* 43, 4014-4022.
- Colmsjo, A.L, 1986. Polynuclear aromatic compounds in flue gases and ambient air in the vicinity of a municipal incinerator plant. *Atmospheric Environment* 20, 2279–2282.

- Committee on Biological Markers of the National Research Council, 1987. Biological Markers in Environmental Health Research. *Environmental Health Perspectives* 74 3-9.
- CONCAWE, 1998. Report no. 98/55. Polycyclic aromatic hydrocarbons in automotive exhaust emissions and fuels, Brussels.
- Costa, A., 2001. Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHS): 1-Hidroxipireno Urinário. Centro de Estudos de Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana da Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública do Rio de Janeiro (Brasil). Dissertação para Mestrado em Saúde Pública.
- De Fré R, Bruynseraede P and Kretzschmar JG, 1994. Air pollution measurements in traffic tunnels. *Environmental Health Perspective* 102:31–37.
- Devos, O., Combet, E., Tassel, P., Paturel, L., 2006. Exhaust emissions of PAHs of passenger cars. *Polycyclic Aromatic Compounds* 26, 69–78.
- EPA - Environmental Protection Agency, 1994. Peer review and peer involvement at the US Environmental Protection Agency, Science Policy Council, Office of the Science Advisor, Environmental Protection Agency.
- EPA - Environmental Protection Agency, 2002. Peer Consultation Workshop on Approaches to Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Health Assessment.
- Fabretti J.F., Sauret N., Gal J.F., Maria P.-C., Schärer U., 2009. Elemental characterization and source identification of PM<sub>2.5</sub> using Positive Matrix Factorization: The Malraux road tunnel, Nice, France. *Atmospheric Research* 94, 320-329.
- Fang, M., Zheng, M., Wang, F., To, K.L., Jaafar, A.B., Tong, S.L., 1999. The solvent-extractable organic compounds in the Indonesia biomass burning aerosols-characterization studies. *Atmospheric Environment* 33, 783–795.
- Félix, A. Fichas Toxicológicas. Departamento de Saúde Pública e Planeamento da Administração regional de saúde do Centro.
- Fine, P. M., Chakrabarti, B., Krudysz, M., Schauer, J., Siotas, C., 2004. Diurnal variations of individual organic compound consistent of ultra fine and accumulation mode particulate matter in the Los Angeles Basin. *Environmental Science & Technology*, 38, 1296–1304.



- Foth, H. 1988. Pharmacokinetics of low doses of benzo[a]pyrene in the rat. *Food chemistry and toxicology*, 26: 45–51.
- Franck, H.G., Stadelhofer, J.W., 1987. *Industrial Aromatic Chemistry. Raw Products, Processes, Products*. Springer, Berlin, pp. 308–380.
- Fraser, M.P., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., Rasmussen, R.A., 1998. Air quality model evaluation data for organics: 5. C6–C22 nonpolar and semipolar aromatic compounds. *Environmental Science and Technology* 32, 1760–1770.
- Godoi, A.F.L., Ravindra, K., Godoi, R.H.M., Andrade, S.J., Santiago-Silva, M., Van Vaeck, L., Van Grieken, R., 2004. Fast Chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal of Chromatography A* 1027, 49–53.
- Grimmer, G., Jacob, J., Naujack, K.W., 1983. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils - inventory by GC-MS. PAH in environmental materials, part 3. *Fresenius Journal for Analytical Chemistry* 316, 29–36.
- Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M., Zou, S.C., 2003. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37, 5307–5317.
- Gupta P, Banerjee DK, Bhargava SK, et al., 1993. Prevalence of impaired lung function in rubber manufacturing factory workers exposed to benzo(a)pyrene and respirable particulate matter. *Indoor Environment* 2:26-31.
- Gupta, S., Saksena, S., Shankar, V.R., Joshi, V., 1998. Emission factors and thermal efficiencies of cooking biofuels from developing countries. *Biomass and Bioenergy* 14, 547–559.
- Handler M., Puls C., Zbiral J., Marr I., Puxbaum H. Limbeck A., 2008. Size and composition of particulate emissions from motor vehicles in the Kaisermuhlen-Tunnel, Vienna. *Atmospheric Environment* 42, 2173-2186.
- Harner, T., Bidleman, T.F., 1998. Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science and Technology* 32, 1494–1502.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T., Luhana, L., 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environmental Science and Technology* 30, 825–832.

- Harwood, L. M.; Moody, C. J., 1989. Experimental organic chemistry: Principles and Practice. Blackwell Science: Great Britain.
- He L.Y., Hu M., Zhang Y.H., Yu B.D., Liu D.Q., 2006. Chemical characterization of fine particles from on-road vehicles in the Wutong tunnel in Shenzhen, China. *Chemosphere* 62, 1565-1573.
- Hilpert L.R., 1987. Determination of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons and Alkylated-Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons in Particulate Extracts Using Negative-Ion Chemical Ionization Mass-Spectrometry. *Biomedical and Environmental Mass Spectrometry* 14, 383-394.
- HKPU (Hong Kong Polytechnic University), 2005. Final Report of Determination of Suspended Particulate & VOC Emission Profiles for Vehicular Sources in Hong Kong.
- Howsan M, Jones KJ (1998) Sources of PAHs in the environment. In: Hutzinger O (ed) *The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 3. Springer-Verlag, Berlin, pp 137–174.
- Hunova, I., Meliefste, K., Janssen, N.A.H., Koskentalo, T., Castano-Vinyals, G., Bouso, L., Chalbot, M.-C., Kavouras, I.G., Salonen, R.O., 2007. High volume cascade impactor sampling in six European urban environments and chemical characterization of size-segregated particulate samples. *Science of the Total Environment* 374, 297–310.
- IARC - International Agency for Research on Cancer, 1983. Polynuclear aromatic compounds. Part 1. Chemical, environmental and experimental data. *Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, Vol. 32. Lyon France, 155-161, 225-231.
- Jenkins, B.M., Jones, A.D., Turn, S.Q., Williams, R.B., 1996. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environmental Science and Technology* 30, 2462–2469.
- Jensen T.E. and Hites R.A., 1983. Aromatic Diesel Emissions as a Function of Engine Conditions. *Analytical Chemistry* 55, 594-599.
- Jones, C.C., Chughtai, A.R., Murugaverl, B., Smith, D.M., 2004. Effects of air/fuel combustion ratio on the polycyclic aromatic hydrocarbon content of carbonaceous soots from selected fuels. *Carbon* 42, 2471–2484.

- Jones, D.W., Matthews, R.S., 1974. in *Progress in Medical Chemistry*, edited by Ellis, G. and West, G.B., North Holland, Amsterdam , vol 10, p. 159.
- Jongeneelen FJ, van Leeuwen FE, Oosterink S, et al. 1990. Ambient and biological monitoring of cokeoven workers: determinants of the internal dose of polycyclic aromatic hydrocarbons. *British Journal of Industrial Medicine* 47, 454-461.
- Kakareka, S.V., Kukharchyk, T.I., 2003. PAH emission from the open burning of agricultural debris. *The Science of the Total Environment* 308, 257–261.
- Kakareka, S.V., Kukharchyk, T.I., Khomich, V.S., 2005. Study of PAH emission from the solid fuels combustion in residential furnaces. *Environmental Pollution* 133, 383–387.
- Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Tsapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E.G., Von Baer, D., Oyola, P., 2001. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science and Technology* 35, 2288–2294.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M., 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 29, 533–542.
- Kohler, M., Kunniger, T., 2003. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) from creosoted railroad ties and their relevance for life cycle assessment. *Holz Als Roh- Und Werkstoff* 61, 117–124.
- Kristensson, A., Johansson, C., Westerholm, R., Swietlicki, E., Gidhagen, L., Wideqvist, U., Vesely, V., 2004. Real-world traffic emission factors of gases and particles measured in a road tunnel in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environment* 38, 657–673.
- Larsen, J, 1995. Levels of pollutants and their metabolites: exposure to organic substances. *Toxicology* 101, 11-27.
- Laschober, C., Limbeck, A., Rendl, J Puxbaum, H., 2004. Particulate emissions from on-road vehicles in the Kaisermühlen-tunnel (Vienna, Austria). *Atmospheric Environment* 38, 2187–2195.
- Lee, R.G.M., Jones, K.C., 1999. The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at an UK site. *Environmental Science and Technology* 33, 705–712.

- Li, C.T., Mi, H.H., Lee, W.J., You, W.C., Wang, Y.F., 1999. PAH emission from the industrial boilers. *Journal of Hazardous Material* 69, 1–11.
- Li-Bin Liu, Yuki Hashi, Min Liu, Yanlin Wei, Jin-Ming Lin., 2007. Determination of particle-associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Air of Beijing by GC/MS.
- Manahan, S.E., 1994. *Environmental Chemistry*, Sixth ed. Lewis Publisher, New York.
- Marchand, N., Besombes, J-L., Chevron, N., Masclet, P., Aymoz, G., Jaffrezo, J.-L., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 1167–1181.
- Marr, L; Thomasw, K, 1999. Harley Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environmental Science and Technology* 33, 3091-3099.
- McMaster, Marvin, 2008. *GC/MS: A Practical User's Guide*, 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Mi, H., Lee, W. J., Chen, C. B., Yang, H. H., & Wu, S. J. 2000. Effect of fuel aromatic content on PAH emission from a heavy-duty diesel engine. *Chemosphere*, 41, 1783–1790.
- Miguel, A. H. Pereira, P. A. P., 1989. *Aerosol Science and Technology* 10, 292-295.
- Miguel, A. H., Friedlander, S. K., 1978. *Atmospheric Environment* 12, 2407-2413.
- Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.B., Hering, R.A., 1998. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology* 32, 450–455.
- Mui K.W., Shek K.W., 2005. Influence of in-tunnel environment to in-bus air quality and thermal condition in Hong Kong. *Science of the Total Environment* 347, 163–174.
- Mumford JL, Lee X, Lewtas J, et al., 1993. DNA adducts as biomarkers for assessing exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in tissues from Xuan Wei women with high exposure to coal combustion emissions and high lung cancer mortality. *Environmental Health Perspectives* 99, 83-87.
- NHMRC - National Health and Medical Research Council, 2008. *Air Quality in and Around Traffic Tunnels - Final Report*. Department of Health and Ageing of the Australian Government.

- Norbeck, J.M., Durbin, T.D., Truex, T.J., 1998. Final report for measurement of primary particulate matter emissions from light-duty motor vehicles. CRC Project No. E-24-2; Submitted to Coordinating Research Council, Inc. and South Coast Air Quality Management District. Center for Environmental Research and Technology, University of California, Riverside: Riverside, CA.
- NRC - National Research Council, 1983. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Evaluation of Sources and Effects; National Academy Press: Washington, DC.
- Oanh, N.T.K., Albina, D.O., Ping, L., Wang, X.K., 2005. Emission of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons from select cookstove-fuel systems in Asia. *Biomass and Bioenergy* 28, 579–590.
- Oda, J., Nomura, S., Yasuhara, A., Shibamoto, T., 2001. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmospheric Environment* 35, 4819–4827.
- Oros, D.R., Simoneit, B.R.T., 2000. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel* 79, 515–536.
- Pandey, P.K., Patel, K.S., Lenicek, J., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons: need for assessment of health risks in India. Study of an urban-industrial location in India. *Environmental Monitoring and Assessment* 59, 287–319.
- Paturel, L., Saber, A., Combet, E., Joumard, R., 1996. Analysis of PAH emissions from passenger cars by high resolution Shpol'skii spectrofluorimetry. *Polycyclic Aromatic Compounds* 9, 331–339.
- Pedersen, P. S., Ingwersen, J., Nielsen, T., Larsen, E., 1980. Effects of fuel, lubricant, and engine operating parameters on the emission of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 14, 71-79.
- Pennanen, A.S., Sillanpää, M., Hillamo, R., Quass, J.A.C., Branis, M., Hunova, I., Meliefste, K., Janssen, N.A.H., Koskentalo, T., Castano-Vinyals, G., Bouso, L., Chalbot, M.-C., Kavouras, I.G., Salonen, R.O., 2007. High volume cascade impactor sampling in six European urban environments and chemical characterization of size-segregated particulate samples. *Science of the Total Environment* 374, 297–310.
- Pereira, P, Jailson B. de Andrade and Antonio H. Miguel, 2002. Measurements of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and

- an urban tunnel in Salvador, Brazil. *Journal of environmental Monitoring* 4, 558-561.
- Raiyani, C.V., Shah, S.H., Desai, N.M., Venkaiah, K., Patel, J.S., Parikh, D.J., Kashyap, S.K., 1993b. Characterisation and problems of indoor air pollution due to cooking stove smoke. *Atmospheric Environment* 27A, 1643–1655.
- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Bergmans, P., Van Grieken, R., 2006a. Seasonal and site specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* 40, 771–785.
- Ravindra, K., Wauters, E., Taygi, S.K., Mor, S., Van Grieken, R., 2006b. Assessment of air quality after the implementation of CNG as fuel in public transport in Delhi, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 115, 405–417.
- Ravindra, K., Wauters, E., Van Grieken, R., 2007. Spatial and temporal variations in particulate polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels over Menen (Belgium) and their relation with air mass trajectories. In: Borrego, C., et al. (Eds.), *Air Pollution Modeling and its Application XVIII Developments in Environmental Sciences Series*, vol. 6. Elsevier, Amsterdam, pp. 838–841.
- Ravindra, K.; Sokhia, R.; Van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation.
- Rocha, A.C; Nunes, T; Mirante, F; Gonçalves, C; Alves, C; Evtyugina, M; Pio, C; Rocha, C and Vasconcelos, T., 2009. Aliphatic and Polycyclic aromatic hydrocarbons characterization of Coimbra and Porto PM<sub>2.5</sub> urban aerosol. Comunicação apresentada à “General Assembly of the European Geosciences Union”, Viena (Áustria). *Geophysical Research Abstracts*, Vol.11, EGU2009-8056.
- Rogge W.F., Hildemann L.M., Mazurek M.A., Cass G.R., Simoneit B.R.T., 1993b. Sources of Fine Organic Aerosol .3. Road Dust, Tire Debris, and Organometallic Brake Lining Dust - Roads as Sources and Sinks. *Environmental Science and Technology* 27, 1892-1904.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993a. Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavyduty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 27, 636–651.

- Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993c. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment* 27A, 1309–1330.
- Saarnio, K; Sillanpa, M; Hillamo, R; Sandell, E; Pennanen, A; Salonen, R, 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment* 42, 9087-9097.
- Samara C., Voutsas D., 2005. Size distribution of airborne particulate matter and associated heavy metals in the roadside environment. *Chemosphere* 59, 1197-1206.
- Sarofim, J.S., A.F., Palmer, G., 2004. Phase and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions. *Environmental Science and Technology* 38, 2557–2567.
- Schuetzle, D.; Frazier, J. A. In *Carcinogenic and Mutagenic Effects of Diesel Engine Exhaust*; Ishinishi, N., Koizumi, A., McClellan, R. O., Stober, W., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1986; pp 41-63.
- Smith, K.R., 1987. Biofuels, Air Pollution, and Health - a Global Review. *South China. Science of the Total Environment* 355, 145–155.
- Stenberg, U.; Alsberg, T. E.; Bertilsson, B. M. SAE Tech. Pap. Ser. 1981, No. 810441.
- Sternbeck J., Sjödin A.Å. and Andréasson K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* 36, 4735-4744.
- Subramanyam, V., Valsaraj, K.T., Thibodeaux, L.J., Reible, D.D., 1994. Gas-to-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 28, 3083–3091.
- Sun JD, Wolff RK, Kanapilly GM. 1982. Deposition, retention, and biological fate of inhaled benzo[a]pyrene adsorbed onto ultrafine particles as a pure aerosol. *Toxicology and Applied Pharmacology* 65, 231-244.
- Szczeklik A, Szczeklik J, Galuszka Z, et al. 1994. Humoral immunosuppression in men exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons and related carcinogens in polluted environments. *Environmental Health Perspectives* 102, 302-304.
- Talaska, G; Underwood, P; Maier, A; Lewtas, J; Rothman, N; Jaeger, M, 1996. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Nitro-PAHs and Related Environmental

- Compounds: Biological Markers of Exposure and Effects. *Environmental Health Perspectives* 104, 901-906.
- Thyssen, J; Althoff, JKG; Mohr, U, 1981. Inhalation studies with benzo[a]pyrene in Syrian golden hamsters. *Journal of the National Cancer Institute* 66, 575-577.
- Tornquist, S; Wiklund, L; Toftgård, R., 1985. Investigation of absorption, metabolism, kinetics and DNA-binding of intratracheally administered benzo[a]pyrene in the isolated, perfused rat lung: a comparative study between microcrystalline and particulate adsorbed benzo[a]pyrene. *Chemical and biological interactions*, 54, 185–198.
- Van Jaarsveld, J.A., Van Pul, W.A.J., De Leeuw, F.A., 1997. Modelling transport and deposition of persistent organic pollutants in the European region. *Atmospheric Environment* 31, 1011–1024.
- VanRooij JGM, Veeger MMS, Bondelier-Bade MM, et al. 1994. Smoking and dietary intake of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources of inter-individual variability in the baseline excretion of 1 -hydroxypyrene in urine. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 66, 55-65.
- Wang G.H., Huang L.M., Zhao X., Niu H.Y. and Dai Z.X., 2006. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China. *Atmospheric Research* 81, 54-66.
- Wania, F., Mackay, D., 1996. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology* 30, 390–396.
- Westerholm, R.N., Almen, J., Li, H., Rannug, J.U., Egebaeck, K.E., Graegg, K., 1991. Chemical and biological characterization of particle, semivolatile, and gas-phase-associated compounds in diluted heavy-duty diesel exhausts: a comparison of three different semivolatile-phase samplers. *Environmental Science and Technology* 25, 332–338.
- WHO - World Health Organization, 1987. Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH). In: *Air quality guidelines for Europe*. Copenhagen, Regional Office for Europe.
- WHO - World Health Organization, 2000. Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark. *Air Quality Guidelines - Second Edition*.
- WHO, 2002. Plenum Press, New York World Health organization (World Health Report 2002: Reducing Risks, Promoting Life).



- Wiersum, U.E., 1996. The formation of polycyclic aromatics, fullerenes and soot in combustion. The mechanism and the environmental connection. *Polycyclic Aromatic Compounds* 11, 291–300.
- Wild, S.R., Jones, K.C., 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: a preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution* 88, 91–108.
- Yamaguchi T., Yamasaki C., Yamazaki H., 2004. Characteristic of size-classified airborne particulates in Kobe, Japan. *Journal of Health Science* 50, 290-295.
- Yang, H.H., Lee, W.J., Chen, S.J., Lai, S.O., 1998. PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials* 60, 159–174.
- Yang, H.H., Lee, W.J., Chen, S.J., Lai, S.O., 1998. PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials* 60, 159–174.
- Yasuda, K., Takahashi, M., 1998. The emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from municipal solid waste incinerators during the combustion cycle. *Journal of the Air and Waste Management Association* 48, 441–447.
- Zhang, Li, J; G., Li, X.D., Qi, S.H., Liu, G.Q., Peng, X.Z., 2006. Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China. *Science of The Total Environment* 355, 145-155.
- Zheng, M., Fang, M., 2000. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong. *Water Air and Soil Pollution* 117, 175–189.
- Zielinska, B., Sagebiel, J., Arnott, W.P., Rogers, C.F., Kelly, K.E., Wagner, D.A., Lighty, J.S., Sarofim, A.F., and Palmer, G., 2004. Phase and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions. *Environmental Science and Technology* 38, 2557–2567.

## REFERÊNCIAS DA INTERNET

- AECOPS – Associação de empresas de construção de obras públicas e serviços  
[http://www.aecops.pt/pls/daecops2/pnews.build\\_page?text=21354917](http://www.aecops.pt/pls/daecops2/pnews.build_page?text=21354917), acedido a 13 de Setembro de 2009.
- APA- Agência Portuguesa do Ambiente <http://www.qualar.org/?page=5&subpage=5>,  
acedido a 17 de Novembro de 2009.

CE - Comissão Europeia 2009,

[http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/existing\\_leg.htm](http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/existing_leg.htm), acedido a 20 de Novembro de 2009.

EUD (European Union Directive), 2004. Directive 2004/107/EC of the European parliament and of the council. Official Journal of European Union L23, pp. 3–16. [http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/site/en/oj/2005/l\\_023/l\\_02320050126en00030016.pdf](http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/site/en/oj/2005/l_023/l_02320050126en00030016.pdf).

EUD<sub>b</sub> (European Union Directive), 2008. Directive 2008/107/EC of the European parliament and of the council. Official Journal of European Union L152 de 11.6.2008 <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:PT:PDF>.

EUD<sub>c</sub> (European Union Directive), 1967. Directive 67/548/CEE of the European parliament and of the council. Oficial Journal of European Union 196 of 16.08.1967, pp1-98. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31967L0548:EN:HTML>.

IAPMEI - <http://www.iapmei.pt/iapmei-leg-03.php?lei=2561>

IRF – International road federation

[http://www.irfnet.eu/images/stat/2007/ERF\\_stats2007.pdf](http://www.irfnet.eu/images/stat/2007/ERF_stats2007.pdf), acedido a 20 de Novembro de 2009

Lisboa SOS - <http://lisboasos.blogspot.com/2009/04/lisboa-sem-sentido.html>, acedido a 28 de Setembro de 2009.

Wikipedia - <http://en.wikipedia.org/wiki/Soxhlet>, acedido a 18 de Setembro de 2009.

Woodfield, M, 2001. [http://www.iapsc.org.uk/document/m\\_woodfield\\_1201.pdf](http://www.iapsc.org.uk/document/m_woodfield_1201.pdf).

## **ANEXOS**

### ATMOSPHERIC PARTICLES IN AN URBAN TUNNEL UNDER EXTREME CONDITIONS

Cristina Oliveira, Filomena Camões, Manuel Matos, Paula Cantinho, Hugo Silva, César Oliveira, Natércia Martins, João Tavares, Mário Cerqueira e Casimiro Pio

European Aerosol Conference 2009, Karlsruhe (Alemanha), 2009, T051A24.